JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 66.

LEIPZIG, 1902.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im **Journal** für praktische **Chemie** veröffentlichten **Abhandlungen** ohne vorherige **Genehmigung** ist **nicht** gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des sechsundsechzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(28. Juni 1902.)

Seite

M. Guthzeit und C. Jahn: Ueber die Einwirkung von Aminbasen auf Dicarboxylglutarsäureester ($\omega_2\omega_2'$-Propantetracarbonsäureester) und von Chloressigsäureester auf Dicarboxylglutaconsäureester ($\omega_2\omega_2'$-Propentetracarbonsäureester 1

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität zu Heidelberg.

16. B. Flürscheim: Ueber die Addition von Alkohol an Nitroderivate des Styrols 16

C. V. Jörgensen: Einige Versuche zur Darstellung von Thionsäuren und Dithiosäuren der Fettsäure-Reihe . . 28

H. Walbaum und O. Hüthig: Ueber das Ceylon-Zimmtöl 47

A. Kolb: Eine neue Fällungs- und Trennungsmethode für Thorerde 59

Zweites und drittes Heft.

(21. Juli 1902.)

Theodor Döring: Das chemische Verhalten des auf aluminothermischem Wege dargestellten Chroms gegen Chlorwasserstoffsäure 65

Seite

Max Guthzeit und Max Engelmann: Beiträge zur Kenntniss der Einwirkung halogensubstituirter Fettsäureester auf die Natriumverbindungen einiger gesättigter und ungesättigter Malonsäureesterderivate 104

J. Troeger und Chr. Budde: Ueber arylsulfonirte Alkohole und arylsulfonirte Säuren 130

Viertes Heft.

(9. August 1901.)

G. Schultz und J. Flachsländer: Ueber Nitroäthylbenzole und daraus hergestellte Tetrazofarbstoffe 153

Aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig von H. Beckurts.

I. H. Beckurts und G. Frerichs: Beiträge zur Kenntniss der Rhodanessigsäuren und der Thioxyfettsäureanilide 172

O. Hesse: Ueber Hyoscin und Atroscin 194

Roland Scholl: Zur Constitutionsfrage der primären Dinitrokohlenwasserstoffe 206

V. Internationaler Congress für angewandte Chemie. Berlin 1903 207

Fünftes Heft.

(28. August 1902.)

Alb. Edinger und John B. Ekeley: Ueber die durch Einwirkung von Chlorschwefel auf aromatische Amine entstehenden Dithioniumbasen und Halogensubstitutionsprodukte 209

Aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig von H. Beckurts.

II. G. Frerichs und G. Breustedt: Beiträge zur Kenntniss der Arylhydantoïne 231

III. G. Frerichs: Zur quantitativen Bestimmung des Tellurs 261

W. Pfitzinger: Ueber Condensationen der Isatinsäure zu Cinchoninsäure und ihren Derivaten 263

Sechstes und siebentes Heft.

(30. September 1901.)

Seite

Untersuchungen aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LIII. Joh. Pinnow: Prüfung farbloser organischer Verbindungen auf Lichtempfindlichkeit 265

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

16. B. Flürscheim: Ueber die Substitutionsgesetze bei aromatischen Verbindungen 321

17. R. Stollé: Die titrimetrische Bestimmung von Hydrazin und die Verwendung von Hydrazinsulfat zur Titerstellung der Jodlösung 332

Paul Diergart: Die ψευδάργυρος-Frage vom chemisch-metallurgischen Standpunkte 339

J. Troeger und V. Hornung: Ueber die Einwirkung von arylsulfinsauren und arylthiosulfonsauren Salzen sowie Thiophenolaten auf Phtalylchlorid 445

Achtes Heft.

(18. Oktober 1902.)

Untersuchungen aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LIV. M. R. Zimmermann: Benzocyanaldoxim und Abkömmlinge 353

Otto Zohlen: Ueber die Einwirkung von Dimethylsulfat auf Michler'sches Keton und Auramin 387

Neuntes und zehntes Heft.

(20. November 1902.)

O. Hesse: Zur Kenntniss der Cocablätter 401

Daniel Strömholm: Ueber eine Klasse von Doppelsalzen 423

Robert Leimbach: Pyknometer 475

Giacomo Ponzio: Zur Constitutionsfrage der primären Dinitrokohlenwasserstoffe 478

J. Kondakow: Zur Richtigstellung 479

Elftes und zwölftes Heft.

(12. December 1902.)

Seite

Albert Hesse und Otto Zeitschel: Ueber Orangenblüthenöl II 481

Daniel Strömholm: Ueber eine Klasse von Doppelsalzen. (Schluss) 517

Th. Wohlfahrt: Zur Kenntniss der p- und o-Nitrobenzolsulfonsäure 551

K. Elbs und Th. Wohlfahrt: Ueber einige Benzidine . 558

C. Schall: Ueber Wessel's Dicarbobase. (Nachtrag) . . 576

V. Internationaler Congress für angewandte Chemie. Berlin 1903 580

Berichtigungen 583

Register 584

Ueber die Einwirkung von Aminbasen auf Dicarboxylglutarsäureester ($\omega_2\omega_2'$-Propantetracarbonsäureester) und von Chloressigsäureester auf Dicarboxylglutaconsäureester ($\omega_2\,\omega_2'$-Propentetracarbonsäureester);

von

Max Guthzeit und **Carl Jahn.**[1])

(Aus dem I. Chemischen Universitäts-Laboratorium zu Leipzig.)

Im Verfolge der Absicht vergleichende Studien über das chemische Verhalten des Dicarboxylglutarsäureesters, den man ja auch als Methylendimalonsäureester auffassen kann, gegenüber dem des Malonsäureesters selbst anzustellen, wurden die nachstehend beschriebenen Untersuchungen ausgeführt.

Nachdem vor längerer Zeit[2]) die Verwendbarkeit oben genannten Esters zur Gewinnung dialkylirter Glutarsäuren bei nahezu gleich leichter Ersetzbarkeit der beiden intracarbonylen Wasserstoffatome durch Natrium und weiter durch Alkyle, wie im Malonsäureester, nachgewiesen war, ebenso auch die Bildung von Cyclotri- und Tetramethylenderivaten, sollte nun die Einwirkung von Aminbasen und die Substituirbarkeit der Methinwasserstoffatome durch Reste von Fettsäureestern studirt werden.

Kurz zusammengefasst ergaben sich als wesentliche Resultate die folgenden:

1. Ammoniak und Anilin bewirken glatt eine vierfache Amidirung des Dicarboxylglutarsäureesters.

Ringbildung zum Doppelimid findet zwar statt, aber verhältnissmässig schwer.

Spaltungen der Propankette[3]), wie bei den entsprechenden Propenderivaten, traten hier n i e ein.

---

[1]) Inaug.-Dissert. 1898.

[2]) Guthzeit u. Dressel, Ann. Chem. **256**, 171 (1889).

[3]) Ruhemann u. Morrell, Chem. Soc. 1891, S. 743.

2. Als einen recht bemerkenswerthen Beitrag zum Kapitel der Substituirbarkeit von Abkömmlingen des Malonsäureesters darf man wohl die Beobachtungen betrachten, welche bei den Umsetzungsversuchen zwischen Halogenessigsäureestern und der Dinatriumverbindung des Dicarboxylglutarsäureesters gemacht wurden.

Es zeigte sich nämlich dabei, dass ganz im Gegensatz zu dem Verhalten des Malonsäureesters, des Aethenyltricarbonsäureesters und der bisher in dieser Beziehung studirten Ester ähnlicher Constitution, hier die Einführung der Säurereste nur sehr wenig glatt und schwierig zu erzwingen war. Die nächste Abhandlung giebt darüber Kunde.

Veranlasst durch die Misserfolge, welche eine grosse Anzahl Versuche zur Aufklärung der hier in Frage kommenden Reactionsverhältnisse lieferte, wurde das ursprünglich ins Auge gefasste Arbeitsgebiet erweitert und zunächst Kenntniss zu gewinnen versucht, wie sich der dem Dicarboxylglutarsäureester entsprechende ungesättigte Dicarboxylglutaconsäureester unter den gleichen Reactionsbedingungen verhalten würde.

Hierbei ergab sich nun, dass die Einwirkung von Chloressigsäureester auf Natriumdicarboxylglutaconsäureester durchaus glatt verläuft.

Der entstandene Butenpentacarbonsäureester entspricht in der leichten Spaltbarkeit seiner Kohlenstoffkette durch Ammoniak ganz der chemischen Natur der alkylsubstituirten Dicarboxylglutaconsäureester.

Interessant war bei dieser Gelegenheit die Entdeckung, dass das eine Spaltungsprodukt, der Aminoäthylendicarbonsäureester oder Amidomethylenmalonsäureester einen anderen Schmelzpunkt zeigte, als bisher in der Litteratur angegeben war. Die sehr wahrscheinliche Existenz zweier physikalisch isomerer Formen — ein endgültiger Nachweis ist noch nicht geführt — macht diese beobachtete Eigenschaft erklärlich. (Näheres siehe im experimentellen Theil der Abhandlung).

Darstellung des Dicarboxylglutarsäureesters.

Die Gewinnung dieses, das Ausgangsmaterial bildenden, Esters geschah nach der Methode von Knoevenagel[1]) durch

[1]) Ber. 19, 1054 (1886).

Condensation von zwei Molekülen Malonester und einem Molekül Formaldehyd unter Zugabe einer geringen Menge Diäthylamin.

Es wurden stets 64 Grm. Malonester mit 16 Grm. Formaldehyd (40procent. wässrige Lösung) gemischt und dann unter Eiskühlung 0,6 bis 1 Grm. Diäthylamin hinzugefügt. Die Mischung blieb bei Zimmertemperatur zwölf Stunden lang stehen und schliesslich noch zwei Stunden lang im kochenden Wasserbade. Das Reactionsprodukt wurde dann in Aether aufgenommen, der Aether bis zur Entfernung des Diäthylamins ausgewaschen, abdestillirt und das zurückbleibende Oel sorgfältig im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Bei der Destillation (unter 18 Mm. Druck) theilte sich das Oel in die folgenden drei Fractionen:

I. 80°—150°.
II. 200°—220°.
III. 220°—260°.

Die erste Fraction gab sich schon durch den Geruch als hauptsächlich aus unverändertem Malonsäureester bestehend zu erkennen und wurde von neuem condensirt.

Aus der zweiten grössten Fraction wurde durch nochmalige Destillation der Dicarboxylglutarsäureester als ein bei 204° bis 206° übergehendes farbloses Oel erhalten. Früher[1]) war der Siedepunkt gefunden bei 196°—200° unter 15 Mm. Druck.

Eine Analyse bestätigte die erwartete procentische Zusammensetzung:

0,1766 Grm. gaben 0,1126 Grm. H_2O und 0,3508 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C_{15}	54,22	54,17 %
H_{24}	7,23	7,08 „.

Mit Verarbeitung des Vorlaufs betrug die Ausbeute an reinem Ester im Durchschnitt 75% der Theorie.

Einwirkung von wässriger Ammoniaklösung auf Dicarboxylglutarsäureester.

Der Reactionsverlauf entspricht folgendem Formelschema:

[1]) Guthzeit u. Dressel, Ann. Chem. 256, 173 (1889).

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ CH-COOC_2H_5 \\ CH_2 \\ CH-COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{array} + 4NH_3 = \begin{array}{l} CONH_2 \\ CH-CONH_2 \\ CH_2 \\ CH-CONH_2 \\ CONH_2 \end{array} + 4HOC_2H_5.$$

Nach dem Verfahren, welches Freund[1]) bei der Darstellung von Malonamid angiebt, wurden 10 Grm. Ester mit 40 Ccm. eines ca. 25procent. wässrigen Ammoniaks in einem mit Glasstopfen verschlossenen Cylinder unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Der Ester löste sich bald auf und es begannen sich weisse Krystalle abzuscheiden, deren Menge nach drei Tagen ihr Maximum erreicht zu haben schien. Nun wurde von den Krystallen abfiltrirt, mit Aether gewaschen und aus warmem Weingeist umgelöst. Ihr Schmelzpunkt lag nun bei 248°—249° unter Dunkelfärbung und lebhaftem Aufschäumen von entweichendem Ammoniak.

Die Analysen gaben für ein Tetraamid stimmende Zahlen:

1. 0,1610 Grm. lieferten 0,0813 Grm. H_2O und 0,2306 Grm. CO_2.
2. 0,2034 Grm. lieferten 0,1043 Grm. H_2O und 0,2904 Grm. CO_2.
3. 0,1350 Grm. lieferten 30 Ccm. N bei 762 Mm. und 16°.

	Berechnet:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
C_7	38,89	39,06	38,94	—
H_{12}	5,55	5,61	5,70	—
N_4	25,93	—	—	25,98 %.

Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich, dagegen unlöslich in absolutem Alkohol, Aether und Benzol.

Eine nahezu quantitative und schnellere Umsetzung konnte erzielt werden, wenn der Ester mit bei 0° gesättigter wässriger Ammoniaklösung im Rohre eingeschlossen wurde.

Auch durch Einleiten von Ammoniakgas in eine eisgekühlte etwa 15procent. alkoholische Lösung des Esters bis zur Sättigung liess sich in guter Ausbeute das beschriebene Annid gewinnen.

Ein salzsaures Salz, wie es Freund (a. a. O.) vom Malonamid erhalten konnte, gelang nicht darzustellen.

Jedoch glückte die Ueberführung in ein

---

[1]) Ber. 17, 133 (1884).

Dicarboxylglutarsäurediimid,

dem in Analogie mit Glutarsäureimid voraussichtlich die Atomgruppirung:

$$\begin{array}{c} CO-CH-CO \\ \dot{N}H\ \ \dot{C}H_2\ \ \dot{N}H \\ \dot{C}O-\dot{C}H-\dot{C}O \end{array}$$

zukommt.

Zu seiner Gewinnung wurde das Tetramid in einer kleinen Retorte, die mit einer Vorlage verbunden war und Erhitzen im Oelbade unter Druckverminderung zuliess, bis zum Aufhören der Gasentwicklung (NH_3!) über 250° erwärmt. Das Reactionsprodukt bildete nun nach dem Erkalten eine rothbraune krystallinisch glänzende Masse. Sie wurde zerkleinert, mit Weingeist ausgezogen und nach wiederholter Behandlung mit Thierkohle als hellgelb gefärbter krystallinischer Körper erhalten, welcher gegen 200° zu verkohlen anfing, ohne vorher zu schmelzen.

Der Analyse nach lag das Diimid vor:

1. 0,2148 Grm. gaben 0,0669 Grm. H_2O und 0,3623 Grm. CO_2.
2. 0,1183 Grm. gaben 16,01 Ccm. N bei 760 Mm. und 18°.

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
C_7	46,14	46,01	—
H_6	3,30	3,46	—
N_2	15,38	—	15,63 %

Die Ausbeute betrug nur bis 30% der Theorie.

Das Diimid ist löslich in Alkohol und in Wasser, dagegen unlöslich in den gebräuchlichen indifferenten Solventien bis auf siedendes Nitrobenzol, aus welchem es auch umkrystallisirt werden kann. Von kalter Kalilauge wird es ebenfalls aufgenommen und durch Säure wieder abgeschieden.

Die Wasserstoffatome der Imidgruppen sind also, durchaus entsprechend dem sauren Charakter anderer Imide, durch Metalle ersetzbar. Qualitativ wurde die Bildung eines Kalium-, Natrium-, Silber- und Quecksilbersalzes festgestellt und das

Dicarboxylglutarsäureimidsilber,

$$\begin{array}{c} CO-CH-CO \\ AgN\ \ \dot{C}H_2\ \ \dot{N}Ag, \\ \dot{C}O-\dot{C}H-\dot{C}O \end{array}$$

zum Zwecke der Analyse dargestellt. Das Imid wurde in möglichst wenig heissem Wasser gelöst und nach Zusatz von etwas Ammoniak mit der berechneten Menge Silbernitrat versetzt.

Beim Erkalten fiel ein schwerer, weisser Niederschlag aus, der sich unverändert aus heissem Wasser umkrystallisiren liess. Das so erhaltene Salz war nicht lichtbeständig. Den Eintritt von zwei Atomen Silber ergab die Metallbestimmung:

0,2169 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,1177 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_7H_7O_4N_2Ag_2$:	Gefunden:
Ag	54,54	54,27 %.

Einwirkung von Anilin auf den Dicarboxylglutarsäureester.

Auch hier bildete sich leicht das Tetraanilid des Esters:

$$\begin{array}{l} CONHC_6H_5 \\ CH-CONHC_6H_5 \\ CH_2 \\ CH-CONHC_6H_5 \\ CONHC_6H_5 \end{array}$$

Die Ausführung des Versuches wurde wiederum nach der Vorschrift für die Darstellung des Malondianilids unternommen und zeigte auch hier die analogen Erscheinungen.

Nach sechsstündigem Erhitzen des Esters mit etwas mehr als der berechneten Menge Anilin bei 150° erstarrte der Kolbeninhalt zu einer schwach gelben Masse. Zur Entfernung des überschüssigen Anilins wurde sie mit Aether verrieben, dann abgesaugt und das Ungelöste mehrfach bis zur Erzielung eines constanten Schmelzpunkts aus heissem Weingeist umgelöst. Schliesslich bildete sich ein weisses krystallinisches Pulver, welches bei 255°—256° schmolz, sich in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich, dagegen in Aether ganz unlöslich zeigte.

Folgende Analysenwerthe wurden erhalten:

1. 0,1555 Grm. gaben 0,0767 Grm. H_2O und 0,4067 Grm. CO_2.
2. 0,1814 Grm. gaben 0,0888 Grm. H_2O und 0,4740 Grm. CO_2.
3. 0,1849 Grm. gaben 16,60 Ccm. N bei 767 Mm. und 13°.

	Berechnet:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
C_{21}	71,54	71,33	71,26	—
H_{28}	5,38	5,48	5,44	—
N_4	10,77	—	—	10,71 %.

Ueber die Einwirkung von Chloressigsäureester auf Dicarboxylglutarsäureester und daran anknüpfende Aufklärungsversuche dieser Reaction.

Zum Besten allgemeiner Erfahrung scheint es doch zweckmässig, auch der experimentellen Bestrebungen Erwähnung zu thun, die zunächst erfolglos angestellt wurden zur Verwirklichung der Reaction im Sinne des folgenden Formelschemas:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ \dot{C}(Na)-COOC_2H_5 \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}(Na)-COOC_2H_5 \\ \dot{C}OOC_2H_5 \end{array} + 2\,CH_2ClCOOC_2H_5 = \begin{array}{l} CH_2COOC_2H_5 \\ \dot{C} < {COOC_2H_5 \atop COOC_2H_5} \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C} < {COOC_2H_5 \atop COOC_2H_5} \\ \dot{C}H_2COOC_2H_5 \end{array} + 2\,NaCl.$$

1. Zunächst wurde das gesteckte Ziel zu erreichen versucht nach dem üblichen Verfahren der Einwirkung einer Mischung von Natrium in Alkohol auf Propantetracarbonester mit nachträglich zugesetztem Chloressigester unter Erhitzen auf dem Wasserbade. Bei der Aufarbeitung erhielt man etwa 50% von unverändertem Propanester in der ersten Fraction im Vacuum wieder, und aus den höheren Fractionen gelang es keine constant siedenden Produkte zu gewinnen.

2. Kein besseres Ergebniss hatte die Modification der Versuchsbedingungen, wobei man von erst hergestelltem trockenem Dinatriumpropanester ausging. Die Gewinnung dieser Verbindung gelingt sehr zweckmässig so, dass man beispielsweise in 75 Grm. über Natrium getrockneten Aether hineinpresst: 4,6 Grm. Natrium (in Drahtform) und die berechnete Menge absoluten Alkohol (9,2 Grm.) zufügt. Alsdann setzt man die entsprechende Menge Propanester (33,2 Grm.) in kleinen Portionen zu und entfernt nun den Aether im Vacuum über Schwefelsäure. Das zurückgebliebene weisse Pulver hatte den Metallgehalt des Dinatriumpropantetracarbonsäureesters:

0,3616 Grm. lieferten 0,1412 Grm. Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{15}H_{22}O_8Na_2$:	Gefunden:
Na	12,24	12,64 %.

Da in ätherischer Mischung mit Chloressigester keine Einwirkung bemerkbar war und ebenso auch nicht in kochendem Benzol, so wurde direct nur in überschüssigem Chloressigester erhitzt. Neutrale Reaction trat zwar nach vier Stunden ein, allein auch hier führte die weitere Untersuchung der Reactionsprodukte, welche sich namentlich auch auf die Verseifung der gewonnenen öligen Fractionsantheile erstreckte, zu keinen sicheren Resultaten.

3. Weiter wurden auch die beiden Componenten, Natriumpropanester und Chloressigester, in geschlossenem Rohre auf 150° erhitzt, aber mit keinem günstigeren Enderfolge.

4. Ausgehend von dem Gedanken, dass es vielleicht besser gelingen würde, aus den Einwirkungsprodukten der vorbeschriebenen Versuche den zu erwartenden ω_1-α_2-α_2'-ω_1'-Pentanhexacarbonsäureester oder Methylendiäthantricarbonsäureester (s. oben) zu isoliren, wenn man dessen Eigenschaften vorher kennen gelernt hätte, wurde seine Synthese versucht nach folgendem Umsetzungsschema:

$$2\,CH_2(COOC_2H_5)_2CNa + CH_2J_2 = CH_2(COOC_2H_5)_2C\cdot CH_2\cdot C(COOC_2H_5)_2CH_2 + 2\,NaJ.$$

Man brachte zur Reaction: 4,6 Grm. Natrium in 75 Ccm. absolutem Alkohol, 49,2 Grm. Aethantricarbonsäureester[1]) und 26,8 Grm. Methylenjodid. Nach sechsstündigem Erhitzen im Wasserbade — in der Kälte fand keine Einwirkung statt — war Neutralität eingetreten. Durch Versetzen mit Wasser, Ausäthern u. s. w. wurde als Hauptreactionsprodukt ein leicht bewegliches Oel erhalten. Als zur Entfernung von etwaigem unverändertem Aethantricarbonsäureester im Wasserdampfstrom destillirt wurde, ging überraschender Weise die ganze Oelmenge über und erwies sich das Destillat gemäss seinem Ver-

[1]) C. A. Bischoff, Ann. Chem. 214, 38 (1882).

halten bei nochmaligem Fractioniren im Vacuum und den Analysenzahlen nach als reiner Ausgangsester.

0,2100 Grm. gaben 0,1382 Grm. H_2O und 0,4160 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C_{11}	53,66	54,02 %
H_{17}	7,32	7,31 „ .

Zur weiteren Bestätigung dieses Befundes lieferte die Verseifung mit Salzsäure die bei 180° schmelzende Bernsteinsäure.

Von den angewandten 49 Grm. Ester wurden 43 Grm. zurückgewonnen. Wahrscheinlich hatte im Wesentlichen nur die Umsetzung:

$$CH_2J_2 + 2\,NaOC_2H_5 = 2\,NaJ + CH_2(OC_2H_5)_2$$

stattgefunden.

Es lag nicht im Rahmen der Arbeit den Verlauf näher zu studiren, jedenfalls war der Versuch nicht von dem erwarteten Erfolge begleitet. Bemerkenswerth ist dies insofern, als nach den bisherigen Erfahrungen der Aethantricarbonsäureester der Substitution von Atomgruppen, so z. B. der von $CH_2COOC_2H_5$, nicht die geringste Schwierigkeit entgegensetzt. Die Aufklärung dieser Verhältnisse bedarf noch weiterer Untersuchungen.

5. Ferner schien die Möglichkeit gegeben, die bisher immer noch nicht gelungene Darstellung des Pentanhexacarbonsäureesters im experimentellen Verfolge nachstehend veranschaulichter Vorgänge zu erreichen:

I. $$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ \dot{C}{=}C{<}^{ONa}_{OC_2H_5} \\ \dot{C}H \\ \| \\ \dot{C}{-}COOC_2H_5 \\ \dot{C}OOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} \\ \\ ClCH_2 \\ \\ \dot{C}OOC_2H_5 \\ \\ \end{array} = \begin{array}{l} CH_2COOC_2H_5 \\ \dot{C}{<}^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5} \\ \dot{C}H \\ \| \\ \dot{C}{-}COOC_2H_5 \\ \dot{C}OOC_2H_5 \end{array} + NaCl.$$

II. $$\begin{array}{l} CH_2COOC_2H_5 \\ \dot{C}{<}^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5} \\ \dot{C}H \\ \| \\ \dot{C}{-}COOC_2H_5 \\ \dot{C}OOC_2H_5 \end{array} + 2H = \begin{array}{l} CH_2{-}COOC_2H_5 \\ \dot{C}{<}^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5} \\ \dot{C}H_2 \\ \\ \dot{C}H{-}COOC_2H_5 \\ \dot{C}OOC_2H_5 \end{array}$$

III.
$$\begin{array}{l} CH_2COOC_2H_5 \\ \dot{C}<\begin{array}{l}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{array} \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}H-COOC_2H_5 \\ \dot{C}OOC_2H_5 \end{array} + NaOC_2H_5 + \begin{array}{l} Cl \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}OOC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2COOC_2H_5 \\ \dot{C}<\begin{array}{l}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{array} \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}<\begin{array}{l}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{array} \\ \dot{C}H_2COOC_2H_5 \end{array} + NaCl.$$

Daher wurde nun studirt die

Einwirkung von Chloressigsäureester auf Natriumdicarboxylglutaconsäureester.[1])

10 Grm. der so äusserst beständigen Natriumverbindung wurden im geschlossenen Rohre mit überschüssigem Chloressigester sechs Stunden lang auf 150° erhitzt. Die Farbe der gelben Natriumverbindung war nun völlig verschwunden. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich nur ganz geringer Druck. Es wurde von dem reichlich abgeschiedenen Chlornatrium abfiltrirt, mit Aether nachgewaschen und nur der überschüssige Chloressigester (Siedep. 145°) abdestillirt. Bei der Fractionirung des ziemlich dunkelgefärbten Oeles unter 16 Mm. Quecksilberdruck stieg die Temperatur rasch auf 220° und die Hauptmenge ging zwischen 222°—225° über. Ein nicht unbeträchtlicher Theil blieb aber in Folge starker Verkohlung im Kolben zurück. Bei späteren Darstellungen wurde deshalb die Destillation nur in Portionen von ca. 2 Grm. vorgenommen, wodurch sich die Ausbeute wesentlich besserte.

Das übergegangene, gelblich gefärbte, sehr dickflüssige Liquidum gab die folgenden Verbrennungszahlen:

1. 0,1633 Grm. lieferten 0,1000 Grm. H_2O und 0,3296 Grm. CO_2.
2. 0,1515 Grm. lieferten 0,0949 Grm. H_2O und 0,3052 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden: 1.	2.
C_{19}	54,81	55,05	54,95 %
H_{28}	6,73	6,80	6,96 „ .

Diese Resultate und die Destillationstemperatur sprachen für das Vorliegen des erwarteten

Butenpentacarbonsäureesters.

Allein bei den sehr ähnlichen Procentzahlen des Dicarboxylglutaconsäureesters selbst (C = 54,54 % und H = 6,66 %)

[1]) Conrad u. Guthzeit, Ann. Chem. 222, 249 (1889).

mussten natürlich erst weitere Beweise für die Richtigkeit der Annahme erbracht werden. Sie wurden gefunden in dem Verhalten gegen ätherisches Eisenchlorid, welches in Uebereinstimmung mit dem durch das Radical $CH_2COOC_2H_5$ ersetzten Wasserstoffatom des Propenesters in dem neuen Produkt keine Blaufärbung mehr gab, und zweitens in dem charakteristisch zersetzenden Einfluss, den Ammoniak ausübte.

Einwirkung von Ammoniak auf $\omega_1\alpha_2\Delta\omega_2'$-Butenpentacarbonsäureester.

Nach Ruhemann[1]) und Morrell erleiden der Dicarboxylglutaconsäureester und seine Alkylderivate durch wässrige Ammoniaklösung schon bei gewöhnlicher Temperatur Spaltung gemäss der Gleichung:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ CH-COOC_2H_5 \\ CH \\ \| \\ C-COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{array} + 3NH_3 = \begin{array}{l} CONH_2 \\ CH_2-CONH_2 \\ CH-NH_2 \\ \| \\ C-COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{array} + 2C_2H_5OH.$$

So war zu erwarten, dass bei richtig aufgestellter Constitutionsformel des neuen Produkts folgender analoger Reactionsverlauf eintreten musste:

$$\begin{array}{l} CH_2COOC_2H_5 \\ C<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} \\ CH \\ \| \\ C-COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{array} + 3NH_3 = \begin{array}{l} CH_2CONH_2 \\ C<\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix} \\ H \\ \\ CHNH_2 \\ \| \\ C-COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{array} + 3C_2H_5OH.$$

In der That liessen sich das noch nicht bekannte Aethantricarbonsäuretriamid und der Aminoäthylendicarbonsäureester dabei gewinnen.

Der Butenester wurde in einem gut schliessenden Cylinderglaschen mit ca. 25procent. wässrigem Ammoniak unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Allmählig löste sich

[1]) Chem. Soc. 1891, S. 743, 1892, S. 791 u. 1893, S. 874.

alles klar auf und es begann eine sich langsam vermehrende Abscheidung von Krystallen. Nach zehn Tagen wurden dieselben abfiltrirt und mit absolutem Alkohol, worin der Aminoäthylenester leicht löslich ist, behandelt. Der ungelöst gebliebene Antheil wurde nochmals mit Aether gewaschen, alsdann aus heissem Weingeist umkrystallisirt und schmolz der nun rein weisse mikrokrystallinische Körper scharf bei 225° unter Aufschäumen.

Eine Stickstoffbestimmung gab für

Aethantricarbonsäuretriamid

stimmende Zahlen:

0,1448 Grm. lieferten 33,60 Ccm. N bei 755 Mm. und 18°.

	Berechnet für $C_5H_9O_3N_3$:	Gefunden:
N	26,41	26,62 %.

Zur sicheren Charakterisirung dieser Verbindung wurde ein noch vorhandenes Präparat von Aethantricarbonsäureester in geeigneter Weise mit Ammoniak behandelt und dabei ein Produkt mit genau den gleichen Eigenschaften erhalten, von welchen noch die Leichtlöslichkeit in Wasser und die grosse Schwerlöslichkeit in absolutem Alkohol, sowie in Aether zu erwähnen ist.

Bei der Weiterbehandlung des Reactionsgemisches hinterblieb aus den eingedunsteten weingeistigen und ätherischen Filtraten ein Oel, das bald krystallinisch erstarrte. Das Rohprodukt schmolz nach Lagern auf einer Thonplatte bei 50° bis 55°. Durch wiederholtes Lösen in Aether und Ausfällen mit Petroläther wurde die Substanz in hübschen grossen Krystallnadeln erhalten und schmolz nun bei 56°—57°. Wie oben erörtert, musste man dieses zweite Spaltungsprodukt als Ruhemann's und Morrell's (a. a. O.)

Aminoäthylendicarbonsäureester $CHNH_2(=C(COOC_2H_5)_2)$

ansprechen.

Dieser Ester schmilzt aber nach den Angaben genannter Forscher bei 66° und übereinstimmend hiermit ist auch der Schmelzpunkt von Claisen[1]), welcher diese Verbindung (be-

[1]) Ann. Chem. 297, 77 (1897).

nannt als Amidomethylenmalonsäureester) aus Aethoxylmethylenmalonester gewann, angegeben worden.

Im Widerspruche mit diesen Daten hatte aber der Eine[1]) von uns bei Einwirkung von 25procent. Ammoiakflüssigkeit auf Dicarboxylglutaconsäureester — also unter denselben Arbeitsbedingungen wie Ruhemann und Morell — für ein sonst in allen Eigenschaften dem Aminoäthylenester gleichendes Produkt den Schmelzp. 56°, also entsprechend der neuen Beobachtung, festgestellt.

Eine Stickstoffbestimmung des neuen Präparats bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

0,3580 Grm. gaben 24,10 Ccm. N bei 753 Mm. und 17°.

	Berechnet für $C_8H_{13}O_4N$:	Gefunden:
N	7,49	7,74 %.

Unter diesen Umständen wandten wir uns an Herrn Prof. Claisen mit der Bitte, unsere Esterprobe mit seinem Präparate bezüglich der Schmelzpunkte vergleichen zu wollen. Nach freundlicher privater Mittheilung von Herrn Prof. Claisen gelang es, die Sache dahin aufzuklären, dass der Aminoäthylendicarbonsäureester einen doppelten Schmelzpunkt zeigt. Beide fraglichen Objecte schmolzen zunächst bei 56°—57°; wurde aber die Temperatur sehr langsam (etwa in 2—5 Minuten um 1°—2° gesteigert, so trat wieder Erstarrung und Neuschmelzen bei ca. 65°—67° ein. Jetzt durch Ueberfliessenlassen von kaltem Wasser zum Festwerden gebracht, tritt Schmelzen ohne vorheriges Erweichen scharf bei 67° ein.

Wir konnten diese Erscheinung durchaus bestätigen und machten noch die Beobachtung, dass eine zunächst bei 56° bis 57° schmelzende Probe, schnell abgekühlt, z. B. durch Uebergiessen des den Schmelzfluss enthaltenden Capillarröhrchens mit Aether zum Erstarren gebracht, gleich direct nun bei 66°—67° schmolz, dagegen bei langsamem Abkühlenlassen jedoch wieder zuerst bei 56°—57° sich verflüssigte. Eine bei 66°—67° schmelzende Probe zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol wieder zuerst den Schmelzp. 56°—57°.

---

[1]) Bemerk.: Mit anderen Arbeiten beschäftigt, hatte ich zunächst diese allerdings auffallende Thatsache nicht weiter verfolgt und veröffentlicht (1892). M. Guthzeit.

Es liegt nahe, die Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinungen in dem Auftreten des Aminoäthylenesters in zwei Formen, etwa als

$$\begin{array}{l} CH.NH_2 \\ \| \\ C-COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH{=}NH \\ | \\ CH-COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

zu suchen. Jedoch sind hier erst eingehende Studien nothwendig, um volle Klarheit in diese Verhältnisse zu bringen, deren Vornahme nicht in dem Rahmen der gegenwärtigen Arbeit lag. Für unsere Zwecke genügten die Untersuchungen, um den Verlauf des Umsetzungsprocesses zwischen Natriumdicarboxylglutaconsäureester und Chloressigsäureester im Sinne des oben gegebenen Formelschemas sub I sicher begründet zu haben.

Reduction des $\omega_1 \alpha_2 \Delta \omega_2'$-Butenpentacarbonsäureesters.

Zur Gewinnung des entsprechenden gesättigten Butanesters (siehe obige Formulirung sub II) wurde nach der oft erprobten Methode von J. Wislicenus[1]) verfahren. Die Mischung von 16 Grm. Butenester in 400 Grm. Eisessig versetzte man mit 10 Ccm. Wasser und trug nun zu der am Rückflusskühler zum gelinden Sieden erhitzten Lösung im Verlaufe von zwei Stunden 50 Grm. Zinkstaub ein. Nach etwa zehnstündigem Behandeln wurde in Eiswasser filtrirt, das sich ausscheidende Oel in Aether aufgenommen, dieser verdunstet und der flüssige Rückstand bei 12 Mm. Druck destillirt. Die Hauptmenge ging zwischen 220°—240° über, bildete ein farbloses, ziemlich dickflüssiges Oel und lieferte folgende Analysenwerthe:

1. 0,2047 Grm. gaben 0,1275 Grm. H_2O und 0,4046 Grm. CO_2.
2. 0,1657 Grm. gaben 0,1045 Grm. H_2O und 0,3276 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
C_{10}	54,54	53,92	53,92 %
H_{20}	7,18	6,92	7,01 „
O_{10}	—	—	— .

[1]) Ann. Chem. 242, 32 (1887).

Ein besseres Kriterium, als diese Werthe, die sich nur wenig von denen des unreducirten Esters (Berechnet: C 54,82 und H 6,80) unterscheiden, gaben für den gesättigten Charakter der Verbindung: erstens, die sehr glatte, fast ohne Zersetzung vor sich gehende Destillirbarkeit, zweitens, die Indifferenz gegen Brom, welches von dem Propenester sofort aufgenommen wird, und drittens, ihr Verhalten gegen concentrirte wässrige Ammoniaklösung, die zwar nicht zum fassbaren Pentaamid führte, aber auch keine Spur der früheren Spaltungsprodukte beobachten liess.

Hiernach durfte man annehmen, dass in dem so dargestellten Ester der gewünschte ω_1-α_2-ω_2'-Butanpentacarbonsäureester vorliegt.

Zur Verwirklichung endlich des im Reactionsschema sub III (s. o.) veranschaulichten Vorganges wurde der Ester mit Natriumäthylat und Chloressigsäureester bei Gegenwart von Alkohol zusammengebracht, wobei auch eine Umsetzung stattfand, allein unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen gelang es nicht, das erstrebte Ziel zu erreichen.

Erst bei zweckmässig abgeänderten Einwirkungsverhältnissen, unter Nützung der bei den vorbeschriebenen, vielfach erfolglosen Versuchen gewonnenen Erfahrungen konnten, wie in der demnächst folgenden Abhandlung gezeigt wird, die im Wege stehenden Schwierigkeiten glücklich überwunden werden.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

15. Ueber die Addition von Alkohol an Nitroderivate des Styrols;

von

B. Flürscheim.

Im Folgenden sollen zunächst die experimentellen Resultate, alsdann die daraus abgeleiteten Folgerungen wiedergegeben werden.

Als Ausgangsmaterial diente ω-Bromstyrol ($C_6H_5.CH=CHBr$). Zur Nitrirung desselben erwies sich nach einer Reihe von Versuchen folgendes Verfahren als das beste: 85,8 Grm. reines ω-Bromstyrol wurden allmälig in 680 Grm. durch eine Kältemischung gekühlte, rauchende Salpetersäure eingetragen. Das Nitrirungsgemisch wurde in Wasser gegossen und mit möglichst wenig Aether extrahirt; dabei hinterblieb gewöhnlich ein fester, gelber Körper, welcher abgesaugt wurde und nach 2-maligem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig bei 135°—136° schmolz. Die ätherische Lösung wurde durch Verdunsten im Vacuum eingeengt und ergab noch mehr dieses Körpers; die Gesammtausbeute an festem Produkt betrug 40,1 Grm.

Bisweilen wollte sich der feste Körper nicht aus der ätherischen Lösung abscheiden; es gelang alsdann doch, ihn zu erhalten, wenn die ätherische Lösung mit einer Sodalösung durchgeschüttelt und die Mischung beider Flüssigkeiten im Vacuum eingeengt wurde. Nach Entfernung des festen Körpers wurde die ätherische Lösung behufs Beseitigung freier Säuren mit Sodalösung wiederholt geschüttelt, getrocknet und eingedampft. Es hinterblieb ein ziemlich stechend riechendes Oel vom Gewicht 60,2 Grm.; daneben liess sich einmal eine sehr kleine Menge eines bromhaltigen festen Körpers isoliren, der in Benzol leicht löslich war und nach 2-maligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 187° schmolz.

Aus der Sodalösung wurde durch Eindampfen, Ansäuern mit Salzsäure, Ausäthern, Filtriren, Eindampfen des Aether-

extracts, Lösen des zähflüssigen Rückstands in heissem, verdünntem Ammoniak, Kochen mit Thierkohle, Filtriren, Fällen mit Schwefelsäure, Wiederholen dieser letzten Operation und Trocknen auf einem Thonteller eine braune Masse vom Schmelzp. ca. 210° gewonnen; dieselbe schmolz, nachdem Unreinheiten theilweise durch Zerreiben mit wenig Aether entfernt waren, bei 220°—225°. Durch Umkrystallisiren aus Benzol stieg der Schmelzpunkt auf 232°—233°, nach nochmaligem Umkrystallisiren auf 233°—234°; der Körper zeigte die Eigenschaften der p-Nitrobenzoësäure (Schmelzp. 238°).

Aus den 60,2 Grm. Oel schieden sich beim Stehen 4,7 Grm. eines Körpers vom Schmelzp. 84°—85° aus, der weniger intensiv gelb war, als derjenige vom Schmelzp. 135°—136° und nach 3-maligem Umkrystallisiren aus Eisessig oder Eisessig, dem dann Alkohol zugefügt wurde, bei 88° schmolz.

Um die Constitution der beiden Produkte (Schmelzp. 135° bis 136° und 88°), sowie die Zusammensetzung des Oeles zu ermitteln, wurden dieselben zunächst der hydrolytischen Spaltung unterworfen.

Der Körper mit dem Schmelzp. 135°—136° ergab nach 6-stündigem Kochen mit Wasser am Rückflusskühler eine klare Lösung, aus welcher sich beim Erkalten ein festes Produkt abschied, das aus Wasser in langen Nadeln vom Schmelzp. 104° bis 105° krystallisirte und sich als p-Nitrobenzaldehyd erwies. Aus dem Filtrat fiel durch Hydrazinsulfat ein Aldazin aus; dasselbe war in Alkohol unlöslich und krystallisirte nach dem Auskochen mit Alkohol aus Eisessig in glänzenden Schuppen vom Schmelzpunkt 304,5°.[1])

0,65 Grm. des Körpers vom Schmelzp. 88° wurden einige Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, bis sich alles gelöst hatte, und in der Wärme mit Hydrazinsulfat versetzt; es schieden sich 0,33 Grm. eines Aldazins vom Schmelzp. 204,5° aus; durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Benzol oder Eisessig änderte sich der Schmelzpunkt nicht.

---

[1]) Lublin, Diss., Heidelberg 1900, S. 38, giebt 296° an. Ich habe deshalb das Aldazin auch nach Lublin aus dem entsprechenden Hydrazin dargestellt. Kocht man das Aldazin vor dem Umkrystallisiren aus Eisessig mit Alkohol, dann mit Wasser aus, so schmilzt es, genau wie das bei der Spaltung erhaltene, bei 304,5°.

0,1695 Grm. Substanz gaben 26,9 Ccm. N bei 14° und 757 Mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_4N_4$:	Gefunden:
N	18,8	18,60 %.

Die Spaltung des Aldazins mit verdünnter Schwefelsäure im Dampfstrom ergab einen Aldehyd vom Schmelzp. 45°, der sich als identisch mit o-Nitrobenzaldehyd erwies.[1])

In der vom Aldazin abfiltrirten Flüssigkeit liess sich Salpetersäure nachweisen, daneben, vermuthlich durch Reduction derselben entstanden, salpetrige Säure. Bromwasserstoff wies ich durch Silbernitrat nach, welches eine Fällung von 0,08 Grm. AgBr erzeugte. Das Filtrat vom Bromsilber wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung eingedampft; es hinterblieb ein die Augen angreifendes, stechend riechendes Oel, welches sich in Alkalien mit gelber Farbe löst (Nitrobrommethan, vergl. unten).

Die Analyse des Körpers vom Schmelzp. 135°—136° ergab:

0,1431 Grm. Substanz gaben 0,1821 Grm. CO_2 u. 0,0272 Grm. H_2O.
0,3736 Grm. Substanz gaben 32,45 Ccm. N bei 18,5° und 767 Mm.
0,1159 Grm. Substanz gaben 10,2 Ccm. N bei 18° und 763 Mm.
0,1493 Grm. Substanz gaben 0,1042 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_8H_6O_4N_2Br$:	Gefunden:	
C	35,16	34,70	—
H	1,83	2,11	—
N	10,26	10,19	10,21 %
Br	29,30	29,67	—.

Die Analyse des Körpers vom Schmelzp. 88° ergab:

0,2280 Grm. Substanz gaben 0,2919 Grm. CO_2 u. 0,0460 Grm. H_2O.
0,1298 Grm. Substanz gaben 10,8 Ccm. N bei 13° und 761 Mm.
0,1182 Grm. Substanz gaben 10,0 Ccm. N bei 13° und 766 Mm.
0,1841 Grm. Substanz gaben 0,1252 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_8H_6O_4N_2Br$:	Gefunden:	
C	35,16	34,91	—
H	1,83	2,24	—
N	10,26	9,85	10,08 %
Br	29,30	28,94	—.

Nachdem sich somit ergeben hatte, dass beide Körper zwei Nitrogruppen enthalten, wovon sich nur eine im Kern be-

---

[1]) Lublin, Diss., Heidelberg 1900, S. 31, 32, giebt den Schmelzpunkt des o-Nitrobenzaldazins zu 182° an. Ich habe deswegen das Aldazin direct aus reinem o-Nitrobenzaldehyd und Hydrazinsulfat dargestellt und den Schmelzpunkt, wie oben, zu 204,5° gefunden.

findet, handelte es sich noch darum festzustellen, an welchem der beiden Kohlenstoffatome der Seitenkette die zweite Nitrogruppe haftet. — Beim Umkrystallisiren von ca. 10 Grm. des bereits reinen Körpers vom Schmelzp. 135°—136° aus heissem Alkohol hatte ich beobachtet, dass beim Erkalten trotz der Schwerlöslichkeit der Substanz in kaltem Alkohol nur 4,2 Grm. auskrystallisirten. Die Mutterlauge hinterliess beim Eindampfen 6 Grm. eines Oeles, das beim Zerreiben mit einigen Tropfen Alkohol zu einer fast farblosen Masse vom Schmelzp. 86°—87° erstarrte. Dieselbe wurde aus viel Ligroïn im Vacuum, dann aus Alkohol im Vacuum umkrystallisirt, war schliesslich völlig farblos und zeigte den Schmelzp. 95°—96°.

0,1309 Grm. Substanz gaben 0,1818 Grm. CO_2 u. 0,0460 Grm. H_2O.
0,1403 Grm. Substanz gaben 10,5 Ccm. N bei 15° und 764 Mm.
0,1024 Grm. Substanz gaben 8,0 Ccm. N bei 18° und 754 Mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}O_5N_2Br$:	Gefunden:	
C	37,62	37,77	—
H	3,45	3,89	—
N	8,78	8,82	8,95 %.

Es hatte sich somit beim Erwärmen Alkohol an den gelben Körper vom Schmelzp. 135°—136° addirt.

Während nun letzterer die Eigenschaften der tertiären Nitrokörper zeigt, sich nicht in kalten Alkalien zu lösen, verhält sich das Alkoholanlagerungsprodukt wie ein secundärer Nitrokörper, indem es beim Schütteln mit verdünnter Natronlauge glatt mit schwach gelber Farbe in Lösung geht. Das Rohprodukt, welches noch Spuren des gelben Körpers enthält, hinterlässt dieselben beim Behandeln mit Alkalien als vollkommen reinen Körper vom Schmelzp. 135°—136°.

Das Alkoholanlagerungsprodukt lässt sich aus seiner alkalischen Lösung durch Uebersättigen mit Salzsäure nur theilweise wiedergewinnen; das Uebrige zersetzt sich. Löst man den Körper vom Schmelzp. 95°—96° in absolutem Alkohol, versetzt ihn mit einer absolut-alkoholischen Lösung von Natriumäthylat und giebt eine absolut-alkoholische Eisenchloridlösung hinzu, so tritt intensive Rothfärbung auf, die sich Stunden lang erhält. Es ist dies die bekannte charakteristische Reaction der Isonitrokörper.

Auch das Alkoholadditionsprodukt lässt sich durch Kochen

mit Wasser spalten, wobei p-Nitrobenzaldehyd und Bromwasserstoff entstehen.

Brom entfärbt die alkalische Lösung unter Abscheidung eines farblosen, sogleich reinen Produkts, das aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 145,5° krystallisirt.

0,2044 Grm. Substanz gaben 12,4 Ccm. N bei 15° und 754 Mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_5N_2Br_2$:	Gefunden:
N	7,04	7,05 %.

Da die Analysen, die Darstellungsweise und die hydrolytische Spaltung für den Körper vom Schmelzp. 135°—136° nur die Formeln

I $(\overset{1}{NO_2}).C_6H_4.\overset{4}{CH}:CBr.NO_2$ und $(\overset{1}{NO_2}).C_6H_4.\overset{4}{C}(NO_2):CH.Br$

zuliessen, so konnten für das Alkoholadditionsprodukt, da es ein secundärer Nitrokörper ist, nur die Formeln

II $(\overset{1}{NO_2}).C_6H_4.\overset{4}{CH}(OC_2H_5).CHBr.NO_2$

und $(\overset{1}{NO_2}).C_6H_4.\overset{4}{CH}(NO_2).CHBr.OC_2H_5$

in Betracht kommen. Hieraus müssten sich folgende Bromderivate ableiten:

III $(\overset{1}{NO_2}).C_6H_4.\overset{4}{CH}(OC_2H_5).CBr_2.NO_2$

und $(\overset{1}{NO_2}).C_6H_4.\overset{4}{CBr}(NO_2).CHBr.OC_2H_5$.

Nun beobachteten Friedländer und Lazarus[1]), dass m-Nitro- ω-Nitrostyrol,

$(\overset{1}{NO_2})'.C_6H_4.\overset{3}{CH}=CH.NO_2$,

in alkoholisch-alkalischer Lösung mit Brom versetzt, unter Addition von Alkohol und Substitution durch Brom in das Derivat

$(\overset{1}{NO})_2.C_6H_4.\overset{3}{CH}(OC_2H_5).CBr_2.NO_2$

übergeht.

Es gelang mir, aus p-Nitro-ω-Nitrostyrol das entsprechende Derivat der p-Reihe zu erhalten.

p-Nitro-ω-Nitrostyrol wird in möglichst wenig heissem Alkohol gelöst, in der Hitze mit etwas verdünnter Natronlauge versetzt, rasch abgekühlt und mit Brom gefällt. Allmählich scheidet sich ein schwach gelb gefärbter Körper vom Schmelzpunkt 141°—142° ab, der nach 2-maligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 145,5° schmilzt. Bringt man ihn mit dem

[1]) Ann. Chem. 229, 238 (1885).

vorher erhaltenen Körper vom Schmelzp. 145,5° zusammen, so schmilzt auch die Mischung bei 145,5°.

Da somit auf den beiden verschiedenen Wegen identische Produkte entstehen, ist Formel III unzweifelhaft bewiesen. Der Körper vom Schmelzp. 95°—96° besitzt somit die Constitution II und derjenige vom Schmelzp. 135°—136° die Constitution I. Analog kommt der Substanz vom Schmelzp. 88° die Formel

$$NO_2(1)C_6H_4.\underset{2}{CH}=CBr\,NO_2$$

zu.

Die Spaltung der Dinitrobromstyrole 135°—136° und 88° verläuft somit nach folgenden Gleichungen:

$$NO_2.C_6H_4.CH=CBrNO_2 + H_2O = NO_2.C_6H_4.CHO$$

und

$$NO_2.C_6H_4.CH=CBrNO_2 + 3H_2O = NO_2.C_6H_4.CHO + HBr + HNO_3 + CH_3.OH.$$

Auch das Orthoderivat (Schmelzp. 88°) vermag Alkohol zu addiren, jedoch weit langsamer als das p-Isomere. Kocht man ca. drei Stunden lang mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler und verjagt dann den Alkohol, so hinterbleiben hauptsächlich bei 60° unscharf schmelzende Krystalle, daneben eine ölige Substanz. Versetzt man dann mit etwas verdünnter Natronlauge und schüttelt kurze Zeit, so geht das Oel mit schwach gelber Farbe in Lösung, und es hinterbleiben reine Krystalle des ursprünglichen Körpers vom Schmelzp. 88°. Aus der alkalischen Lösung fällt durch Brom ein sogleich reiner, farbloser Niederschlag, der jedoch erst nach einigem Stehen fest wird und sich aus Ligroïn im Vacuum in farblosen, derben Krystallen vom Schmelzp. 70,5° abscheidet.

Somit sind nunmehr alle drei isomeren α-Nitro-Phenyl-α-Aethoxyl-β-Nitro-β-Dibromäthane bekannt: o: Schmelzp. 70,5°; m: Schmelzp. 98°—99°[1]); p: Schmelzp. 145,5°.

Um noch die Zusammensetzung des bei der Nitrirung von ω-Bromstyrol erhaltenen Oeles zu ermitteln, wurde zunächst durch Hydrazinsulfat nachgewiesen, dass dasselbe keinen freien aromatischen Aldehyd enthält. Darauf wurden 20,7 Grm. des Oeles mehrere Tage hindurch mittels eines starken Wasserdampfstroms so lange zersetzt, bis Hydrazinsulfat im Destillate

[1]) Friedländer und Lazarus, Ann. Chem. 229, 238 (1885).

keine Fällung mehr erzeugte. Die Gesammtmenge des erhaltenen Aldazins betrug 5,7 Grm.

Da p-Nitrobenzaldazin in heissem Benzol sehr schwer, o-Nitrobenzaldazin dagegen sehr leicht löslich ist, so konnte die Aldazinmischung durch Benzol in ihre Componenten zerlegt werden; es hinterblieben 1,5 Grm. noch etwas verunreinigtes p-Nitrobenzaldazin, während die Benzollösung gleichfalls noch etwas verunreinigtes o-Nitrobenzaldazin enthielt. Beide Aldazine liessen sich durch fractionirte Krystallisation aus Benzol, bezw. Eisessig rein gewinnen. Im Destillationskolben blieb ein rothbrauner Rückstand vom Gewicht 7,5 Grm.

Es waren somit aus 85,8 Grm. ω-Bromstyrol 47,3 Grm. α-p-Nitrophenyl-β-Bromnitrostyrol und 25,3 Grm. α-o-Nitrophenyl-β-Bromnitrostyrol entstanden, daneben Nitrobenzoësäuren und andere Zersetzungsprodukte.

Um zu sehen, ob die hydrolytische Spaltung der Dinitrobromstyrole durch Zusatz von Säuren beschleunigt wird, wurde einerseits durch 7,9 Grm. des Oels unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ein Dampfstrom geleitet, andererseits durch 8,4 Grm. Oel nur unter Zusatz von Wasser. Mit Schwefelsäure wurden dabei in einer Stunde 0,15 Grm. Aldazine erhalten, ohne Schwefelsäure 0,25 Grm. Ein Zusatz von verdünnter Schwefelsäure beeinflusst daher hier die hydrolytische Spaltung nicht wesentlich.

Es wurde noch untersucht, ob die beiden Dinitrobromstyrole Brom anlagern. Zu diesem Zwecke wurden dieselben in Chloroformlösung mit etwas Brom versetzt, einige Stunden dem Sonnenlichte ausgesetzt und über Nacht stehen gelassen, entfärbten jedoch dabei das Brom nicht. Nach dem Verjagen des Chloroforms zeigte sich, dass eine Veränderung nur spurenweise eingetreten war und zwar beim p-Derivat mehr als beim o-Derivat; der Schmelzpunkt des ersteren war von 135,5° auf unscharf 109°—119° gesunken, der des o-Körpers dagegen nur von 88° auf 84°—85°.

In Bezug auf die Abneigung, Brom zu addiren, schliessen sich mithin diese Aethylenabkömmlinge der p-Nitrodibromzimmtsäure[1]) an.

---

[1]) Vgl. Drewsen, Ann. Chem. 212, 165 (1882).

Es schien noch aus unten zu erörternden Gründen von Interesse, das Verhalten der Verbindungen

$NO_2(1)C_6H_4.CH=CH.NO_2$, $C_6H_5.CH=CH.NO_2$ und $C_6H_5.CH=CHBr$
4

gegenüber Alkohol zu prüfen. Dieselben wurden einige Stunden lang mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler gekocht, die Lösung alsdann zur Trockene eingedampft und der Schmelzpunkt des Rückstands, bezw. beim ω-Bromstyrol der Siedepunkt im Vacuum bestimmt. In allen Fällen waren Schmelzpunkt, bezw. Siedepunkt vollständig unverändert geblieben. — Den Versuch mit ω-Nitrostyrol führte in freundlichster Weise Herr L. Walter aus.

Folgende Tabelle giebt die Löslichkeit der beschriebenen Körper wieder:

Körper vom Schmelzpunkt	70,5°		88°		95,5°		135°—136°		145,5°	
	K	*W*	*K*	*W*	*K*	*W*	*K*	*W*	*K*	*W*
Aceton	sll.		sll.		sll.		sll.		sll.	
Aether	sll.		l.		sll.		swl.		wl.	
Alkohol	sll.		wl.	sll.	ll.	sll.	swl.	l.	wl.	ll.
Benzol	sll.		sll.		sll.		ll.	sll.	sll.	
Chloroform	sll.		sll.		sll.		ll.	sll.	sll.	
Eisessig	sll.		ll.	sll.	sll.		l.	sll.	sll.	
Ligroïn	l.	sll.	unl.		l.	sll.	swl.		swl.	

Additionen von Alkohol, die den hier beschriebenen analog sind, wurden verschiedentlich beobachtet. Alle derartigen Fälle zeigen das gemeinsame Merkmal, dass sie zwei benachbarte doppelte Bindungen enthalten, nämlich eine Aethylenbindung und eine Carbonyl- oder tertiäre Nitro- oder Isonitrogruppe. Eine hierher gehörige Substanz, das Cyanallyl[1]), enthält an Stelle des ungesättigten Sauerstoffs dreifach gebundenen Stickstoff.

Dass Alkoholadditionen niemals bei einfachen Aethylenbindungen beobachtet worden zu sein scheinen, weist darauf hin, dass der Wasserstoff des Alkohols eines Sauerstoffatoms

---

[1]) Pinner, Ber. 12, 2053 (1879).

oder Stickstoffatoms bedarf, wenn die Anlagerung erfolgen soll. Es entspricht dies durchaus der von J. Thiele[1]) hervorgehobenen Thatsache, dass die Addition von Wasserstoff am leichtesten bei α-β-ungesättigten Säuren erfolgt. Dementsprechend nimmt auch der -OR-Rest des Alkohols in allen Fällen die β-Stellung zum sauerstoffhaltigen Substituenten ein:

$$R.CH{=}CHCO{-}OR \longrightarrow R.CH{-}OC_2H_5{-}CH{=}C(OR)OH \longrightarrow R.CH(OC_2H_5){-}CH_2.CO{-}OR.$$

Es zeigt sich ferner, dass die zuerst von F. Kehrmann, dann von Victor Meyer und seinen Schülern, in neuerer Zeit namentlich von Sudborough untersuchte sterische Hinderung auch bei der Addition von Alkohol eine grosse Rolle spielt.

Alkohol addirt der Akrylsäureester, ebenso noch seine beiden structurisomeren Monomethylderivate, desgleichen die stereomeren Carboxylderivate (Fumarsäureester und Maleïnsäureester), dagegen nicht mehr das Dimethylderivat (Angelicasäure), ebenso wenig das Phenylderivat (Zimmtsäure)[2]). Allylessigsäure, welche die doppelten Bindungen nicht in Nachbarstellung enthält, addirt auch keinen Alkohol.[3])

Ebenso der sterischen Hinderung entsprechend, lagert sich Alkohol schwieriger an Crotonaldehyd an, als an Acroleïn.[3])

Bei Benzalmalonsäure erfolgt die Anlagerung beim Alkalisalz; die freie Säure spaltet jedoch wieder Alkohol ab.[4]) Auch Chinon addirt Alkohol.[5])

Eine stärkere Tendenz, das Wasserstoffatom des Alkohols anzulagern, als dies bei der Carboxylgruppe der Fall ist, scheint die tertiäre Nitrogruppe zu besitzen; denn während, wie erwähnt, Zimmtsäureester sich nicht verändert, gehen α-Nitro-p-Nitrozimmtsäureester[6]) und α-Nitro-m-Nitrozimmtsäureester[7])

$$(C_6H_4(NO_2)CH{=}C(NO_2){-}COOR)$$

---

[1]) Ann. Chem. **306**, 87 (1899).

[2]) Purdie, Journ. Chem. Soc. **47**, 855 (1885); Purdie u. Marshall, Journ. Chem. Soc. **59**, 468 (1891).

[3]) Newbury u. Chamot, Am. Chem. Journ. **12**, 521 (1890).

[4]) Claisen u. Crismer, Ann. Chem. **218**, 129 (1883).

[5]) Knoevenagel u. Bückel, Ber. **34**, 3993 (1991).

[6]) Friedländer u. Mähly, Ann. Chem. **229**, 210 (1885).

[7]) Friedländer u. Lazarus, Das. **229**, 233 (1885).

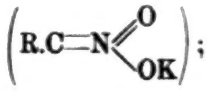
glatt in die Alkoholadditionsprodukte über, obwohl die sterische Hinderung hier noch grösser ist, als bei der Zimmtsäure.

Dass thatsächlich in letztgenanntem Falle die Nitro- und nicht die Carboxylgruppe der wirkende Factor ist, ergiebt sich aus den in dieser Abhandlung beschriebenen Anlagerungen. Hier ist ja die Carboxylgruppe durch Brom ersetzt, ohne dass die Additionsfähigkeit beeinträchtigt würde. Das Brom verhält sich dabei passiv; ω-Bromstyrol addirt nicht.

Wie in Folge der grösseren räumlichen Hinderung zu erwarten ist, geht die Anlagerung bei dem Orthoderivat (Schmelzp. 88°) schwieriger von statten, als beim p-Derivat.

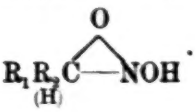
Denkt man sich nun im p-Nitro-ω-Brom-Nitrostyrol Brom durch Wasserstoff ersetzt, so sollte man annehmen, dass die Beseitigung dieses Substituenten von hohem Atomgewicht die Anlagerung von Alkohol wesentlich erleichtern sollte; es muss daher zunächst befremden, wenn wir finden, dass ω-Nitrostyrol und p-Nitro-ω-Nitrostyrol von Alkohol nicht im geringsten verändert werden.

Die Erklärung hierfür scheint mir nun darin zu liegen, dass die primären und secundären „echten" Nitrokörper überhaupt keinen ungesättigten Sauerstoff enthalten, d. h. dass ihre Formulirung als echte Nitrokörper unrichtig ist. Ein „doppelt gebundenes" Sauerstoffatom enthält die Isonitrogruppe



diese muss daher, in Nachbarstellung zu einer Aethylenbindung, Alkohol addiren: p-Nitro-ω-Nitrostyrol und m-Nitro-ω-Nitrostyrol nehmen thatsächlich in alkalischer Lösung augenblicklich Alkohol auf.[1])

Es dürfte nun unschwer sein nachzuweisen, dass die bisherige Formulirung der primären und secundären „echten" Nitrokörper auch mit anderen Thatsachen nicht in Einklang steht, dass dieselben vielmehr als Verbindungen ohne doppelt gebundenen Sauerstoff aufgefasst werden müssen, nämlich:

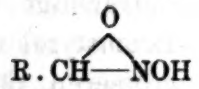


[1]) Friedländer, a. a. O.

Hierfür sprechen:

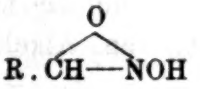
1. Die Synthese der Nitrokörper.

Aus $R.CH_2.J + Ag.O.NO$ muss zunächst $R.CH_2.O.NO$ entstehen; wenn sich dies nun in statu nascendi theilweise in einen Nitrokörper umlagert, müssen jedenfalls Moleküle von der Formel:

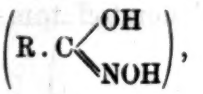


mindestens als intermediäres Stadium auftreten. Tertiäre Jodalkyle, bei welchen dieses Stadium unmöglich ist, liefern daher fast keinen Nitrokörper.

2. Der Abbau durch Erhitzen mit Säuren, wobei Hydroxylamin und eine Carbonsäure gebildet werden, scheint mir zu beweisen, das die Formel:



nicht nur ein intermediäres Stadium darstellt, sondern wirklich den „echten" primären und secundären Nitrokörpern zukommt. Dafür spricht speciell die Beobachtung von Bamberger[1]), dass intermediär bei der Spaltung Hydroxamsäuren auftreten



eine Thatsache, die auf Grund der alten Formulirung gar nicht verständlich ist.

3. Dass beim Uebergang der Isonitrokörper in Nitrokörper auch nebenbei Hydroxamsäuren auftreten können[2]), findet auch durch die vorgeschlagene Formulirung seine Erklärung.

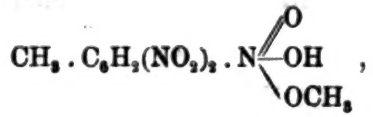
Die Gründe, welche bisher hauptsächlich gegen die Annahme einer Hydroxylgruppe in den echten Nitrokörpern geltend gemacht wurden, nämlich deren neutrale Reaction und ihre Unfähigkeit, mit Phosphorpentachlorid zu reagiren, scheinen mir nicht beweisend zu sein; Hantzsch hat bekanntlich nachgewiesen[3]), dass selbst manche Oxime, für deren Hydroxyl-

---

[1]) Ber. 35, 45 (1902) [2]) Das.

[3]) Hantzsch u. Dollfuss, Ber. 35, 237 (1902).

gruppe noch der acidificirende Einfluss der doppelten Bindung in Betracht kommt, in trockenen Lösungsmitteln keine Ammoniaksalze bilden; der gleiche Forscher hat auch gefunden, dass die Verbindung



welche doch auch eine Hydroxylgruppe enthält, von den Chloriden des Phosphors nicht angegriffen wird[1]), obwohl sie mit Acetylchlorid reagirt.

Ich beabsichtige, das verschiedenartige Verhalten tertiärer und secundärer Nitroderivate des Aethylens gegen Alkohole an weiteren Fällen zu prüfen.

Die vorliegende Untersuchung wurde ursprünglich in anderer Absicht auf Veranlassung von Hrn. Prof. Dr. Knoevenagel begonnen; ich habe dieselbe dann in der mitgetheilten Weise fortgeführt. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Knoevenagel für freundlichen Rath meinen Dank auszusprechen.

[1]) Hantzsch u. H. Kissel, Ber. 32, 3141 (1899).

Einige Versuche zur Darstellung von Thionsäuren und Dithiosäuren der Fettsäure-Reihe;

von

C. V. Jörgensen.

Im „Bulletin de la societé chimique de Paris“ (29, 304. 1878) teilt M. A. Dupré mit, dass er das Natronsalz einer Sulfopropionsäure von der Formel C_2H_5CSOH hergestellt hat, indem er Propionitril mit einer kochenden alkoholischen Lösung von Natriumsulfhydrat während 5—6 Tagen unter fortdauernder Zufuhr von Schwefelwasserstoff behandelte.

Das Salz hat er folgendermaassen gewonnen: $^2/_3$ von dem Alkohol wurde auf dem Wasserbade abdestillirt (das Destillat enthält ein wenig Propionitril, Ammoniumsulfhydrat und Spuren von Mercaptan), die zurückgebliebene Flüssigkeit teilte sich dann in zwei Schichten, von denen die obere eine Lösung von Natriumsulfhydrat war, die untere, ölartige, das erwünschte Salz, welches bei Abkühlung zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Es wurde mehrmals aus schwachem Weingeist umkrystallisirt und im Exsiccator 24 Stunden lang hingestellt.

Die Analyse gab folgende Resultate:

			Berechnet für:	
	I.	II.	C_2H_5CSONa, H_2O	C_2H_5CSONa
Procentgehalt von Schwefel	26,11	26,08	24,61	28,57

Nach vollständiger Entwässerung des Salzes fand er:

			Berechnet für:
	III.	IV.	C_2H_5CSONa
% Schwefel	27,93	28,52	28,57

Eine Schwefelbestimmung im Baryumsalze hat ebenfalls der Theorie entsprochen.

Dupré führt folgende Eigenschaften seines Salzes an: Es ist im Wasser leicht löslich, weniger in schwachem Weingeist; die wässrige Lösung giebt mit Baryumchlorid einen in Wasser löslichen Niederschlag, mit Silbernitrat einen weissgelben Niederschlag, welcher schnell zersetzt wird und mit,

Sublimat einen weissgelben, etwas löslichen Niederschlag. Wird das wasserfreie Natronsalz mit Phosphoroxychlorid destillirt, so kann man Schwefel in dem Destillat nachweisen.

Diese letzte Reaction, sammt der Beständigkeit des Bleisalzes zeigt ihm, dass die hergestellte Verbindung C_2H_5CSONa ist und nicht C_2H_5COSNa.

Schliesslich giebt Dupré an, dass er aus Acetonitril ein Sulfoacetat von der Formel CH_3CSONa hergestellt hat.

Ich habe mehrere Versuche über die Einwirkung des Natriumsulfhydrates auf Nitrile (CH_3CN und C_2H_5CN) anstellt. Diese haben folgende Resultate gegeben:

I. Eine kochende wässrige oder schwach alkoholische Lösung des Natriumsulfhydrates wandelt die Nitrile in die entsprechenden Salze der fetten Säuren um. Der Alkohol verzögert nur die Reaction.

II. Eine Lösung von Natriumsulfhydrat in starkem Weingeist führt selbst beim Erwärmen die Nitrile in die entsprechenden Thiamide über[1])[2]); (gleichzeitig werden jedoch kleinere Mengen des entsprechenden Natronsalzes der fetten Säuren gebildet) diese nehmen bei fortdauernder Behandlung weder H_2S noch H_2O auf unter Bildung von Thion- oder Thion-thiolsäure, aber wenn die Lösung mit Wasser verdünnt wird, und man fortdauernd kocht, werden sie wieder in Schwefelwasserstoff und Nitril[3]) gespaltet, welches dann in die entsprechende fette Säure übergeht.

III. Das Salz, welches Dupré als C_2H_5CSONa,H_2O bestimmt hat, ist Natriumthiosulfat, das bei den Versuchen immer mit höheren Sulfiden von Natrium entsteht, da es kaum möglich ist, die Luft vollständig abzuhalten. Das Salz scheidet sich von der starken weingeistigen Lösung bald als ein ölige Flüssigkeit (Dupré), die langsam in Krystalle übergeht, bald

---

[1]) A. Gautier (Ann. Chem. **142**, 293) erhält eine kleine Menge Thiopropionamid durch Einwirkung von H_2S auf Propionitril.

[2]) Bernthsen (Ann. Chem. **192**, 46) giebt an, dass die Anwesenheit von Ammoniak (NH_4SH!) die Bildung des Thiamids begünstigt.

[3]) L. Henry (Ber. **2**, 305 u. 494) zeigt, dass die Thiamide beim Erwärmen leicht in Schwefelwasserstoff und Nitril gespaltet werden.

in Krystallen ab, die die Eigenschaften, welche Dupré seinem sulfopropionsauren Natron beilegt, zeigen; nur hat das wasserfreie Salz einen weit höheren Procentgehalt an Schwefel (40,51 gegen 28,57).

IV. Das weingeistige Destillat enthält Nitril, Ammoniumsulfid, Mercaptan und, wenn man concentrirten Weingeist angewendet hat, zugleich Thiamid.[1])

Meine ersten Versuche bezweckten die Darstellung von Aethanthionsäure, mit welcher ich beabsichtigte weiter zu arbeiten.

Dupré giebt nicht an, wie concentrirt die weingeistige Lösung, die er anwendete, war, auch nicht die Stärke des Weingeistes; da aber das Thiacetamid, welches als Bindeglied zwischen Acetonitril und Aethanthionsäure entstehen muss, sich beim Erwärmen leicht in Acetonitril und Schwefelwasserstoff spaltet, so habe ich eine verdünnte Lösung von Natriumsulfhydrat in starkem Weingeist angewendet, um einen niedrigen Kochpunkt zu erhalten.

50 Grm. reines Natronhydrat wurden in 400 Grm. Alkohol (90proc.) gelöst und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung zugeführt. Nachdem ich 40 Grm. Acetonitril zugesetzt hatte, wurde die Mischung auf dem Wasserbade in einem Kolben mit Rückflusskühler und Vorlage unter fortdauernder Zufuhr von Schwefelwasserstoff in 9×12 Stunden gekocht, nach Verlauf welcher Zeit die Ammoniakentwicklung noch nicht vollständig beendigt war. Ein Viertel (A) des Inhaltes des Kolben wurde herausgenommen und für sich untersucht; die entnommene Flüssigkeit wurde mit Wasser vermischt und das Kochen wie früher fortgesetzt, bis alles Thiacetamid zersetzt war; dann wurde $^2/_3$ des Alkohols abdestillirt und, als das Zurückgebliebene bei Abkühlung sich in zwei Schichten nicht theilte, auch der übrige Alkohol. Beim Eindampfen bis zur Syrupsconsistens und Zusatz von $1\,^1/_2$ Vol. Alkohol (96proc.) hat die Flüssigkeit sich in zwei Schichten getheilt, die durch decantiren getrennt wurden. Die

---

[1]) Bernthsen (Ann. Chem. 192, 46) giebt auch an, dass sich Thiacetamid mit Alkoholdampf verflüchtigt.

untere ölige Schicht wurde mehrmals mit Alkohol geschüttelt, bis alles Schwefelnatrium ausgezogen war, darnach einige Tage hingestellt ohne zu krystallisiren, und dann unter die Schwefelsäureglocke gebracht, wodurch sie zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Die Ausbeute betrug 5 Grm.

Die wässrige Lösung dieses Salzes wurde mit Lösungen von Silbernitrat, Bleiacetat, Sublimat und Baryumchlorid geprüft und hat ähnliche Niederschläge gegeben, wie die von Dupré für das propanthionsaure Natron angeführten.

Eine Schwefelbestimmung ergab 26,46 % Schwefel.

	Berechnet für		
	CH_2CSONa:	CH_2CSONa, H_2O:	$CH_2CSONa.2H_2O$:
S	32,65	27,59	23,86 %.

Es war mir auffallend, dass das von mir hergestellte Salz ungefähr denselben Gehalt an Schwefel hatte, als das von Dupré, welches aus Propionitril hergestellt war. Das Salz wurde nun im Vacuum über Schwefelsäure bis zum Eintritt des constanten Gewichts hingestellt. Zwei Schwefelbestimmungen haben dann folgende Resultate gegeben:

I. 0,2583 Grm. gaben 0,7646 Grm. $BaSO_4$ = 40,65 % S.
II. 0,20888 Grm. gaben 0,6179 Grm. $BaSO_4$ = 40,64 % S.

Eine gleichzeitige Kohlenstoffbestimmung gab 0 % Kohlenstoff. Es war also erwiesen, dass es ein Salz einer unorganischen Säure war, und bei genauer Untersuchung wurde es als Natriumthiosulfat bestimmt. Mit starker Salzsäure gab es nämlich ein Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von schwefliger Säure. Wasserfreies Thiosulfat enthält 40,51 % S ungefähr dasselbe, wie oben gefunden, und 0,241 Grm. des krystallinischen Salzes haben 10 Ccm. $^1/_{10}$ n-J. entfärbt, was 0,249 Grm. $Na_2S_2O_3,5H_2O$ entspricht.

Um zu untersuchen, ob äthanthionsaures Natron in der von dem Natriumthiosulfat getrennten weingeistigen Lösung vorhanden wäre, wurde sie folgendermassen behandelt. Der Weingeist wurde abdestillirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt und in drei Theile getheilt.

I gab mit Baryumchlorid einen weissen Niederschlag von Baryumsulfat und Baryumthiosulfat; das Filtrat gab mit verdünnter Schwefelsäure eine reichliche Entwicklung von Schwefel-

wasserstoff und Ausscheidung von Schwefel. Bei Erwärmung dieser Schwefelsäurelösung nach Filtration trat Geruch nach Essigsäure auf.

II gab bei fortgesetzter Fällung mit Bleiacetatlösung einen rein schwarzen Niederschlag von Bleisulfid, dann einen geringeren weissen von Bleithiosulfat.

III gab bei wiederholtem Eindampfen und Umkrystallisiren aus Weingeist Natriumthiosulfat, Natriumacetat und Natriumsulfid.

Die Untersuchung von A. (Das herausgenommene Viertel des Kolbeninhaltes ergab Folgendes).

Der Weingeist wurde auf dem Wasserbade abdestillirt und enthielt Ammoniumsulfid und Mercaptan. Der in dem Kolben zurückgebliebene Rest wurde pulverisirt und mehrmals mit warmem Aether ausgezogen. Der Aether hinterliess bei freiwilliger Verflüchtigung einen gelblichen Rest von Thiacetamid (kennbar an dem Geruche und seinem Verhalten gegenüber Sublimatlösung). Der mit Aether ausgezogene Rest gab bei fortgesetzter Fällung mit Bleiacetat nur Bleisulfid und Bleithiosulfat.

Behandlung von Propionitril mit Natriumsulfhydrat.

Nachdem ich noch einige Versuche mit Acetonitril und Thiacetamid gemacht und dieselben Resultate wie beim ersten Versuche erzielt hatte, bezweifelte ich nicht, dass das Salz, welches Dupré mit Propionitril als Basis hergestellt hatte, Natriumthiosulfat war. Um vollständig sicher zu sein, habe ich auch einen Versuch mit Propionitril gemacht.

20 Grm. Propionitril wurden mit einem Ueberschuss einer Lösung von Natriumsulfhydrat in 300 Grm. Alkohol (90 procent.) 7×10 Stunden lang gekocht. Nach Abdestilliren von $^2/_3$ des Weingeistes, theilte sich bei Abkühlung die Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die untere ölige zur Krystallmasse erstarrte, die nach Umkrystallisation reines Natriumthiosulfat gab. In der oberen Schicht fand ich Thiopropionamid[1]), propionsaures Natron, ein wenig Propionitril sammt Spuren von Mercaptan.

[1]) Das Thiamid wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol leicht rein gewonnen.

Das Verhalten des Thiacetamids gegenüber Natriumalkoholaten.

Rich. Seifert[1]) zeigte, dass Natriumäthylat auf Acetanilid nach folgenden Gleichungen reagiren kann, wenn man eine absolute alkoholische Lösung dieser Verbindungen in zugeschmolzener Röhre auf 170°—200° 50 Stunden lang erhitzt:

$$CH_3CONHC_6H_5 + NaOC_2H_5 = CH_3COONa + C_6H_5NHC_2H_5$$
$$CH_3CONH_2 + NaOC_2H_5 = CH_3COONa + C_2H_5NH_2.$$

Der Process geht jedoch, was das Acetamid betrifft, nur theilweise nach der Gleichung vor sich, indem eine bedeutende Menge Ammoniak entwickelt wird. Seifert zeigt ausserdem, dass Natriumäthylalkoholat in der Kälte auf Acetanilid nach folgender Gleichung einwirkt:

$$CH_3CONHC_6H_5 + C_2H_5ONa = CH_3CON.NaC_6H_5 + C_2H_5OH.$$

Dagegen giebt er nicht an, wie es in der Kälte auf Acetamid einwirkt.

Es wäre möglich, dass Thiacetamid sich auf ähnliche Weise verhalten und äthanthionsaures Natron und — wie mehrere andere Thiamide[2]) — Natriumthiamid geben würde. Zwar wird Thiacetamid leicht von Alkalien gespalten; die Spaltung geht aber nicht oder nur theilweise in der Kälte vor sich, was man daran sieht, dass eine in der Kälte zubereitete alkalische Lösung von Thiacetamid mit Bleiacetat sofort einen weissen, später — beim Stehen oder Erwärmen — einen schwarzen Niederschlag giebt.

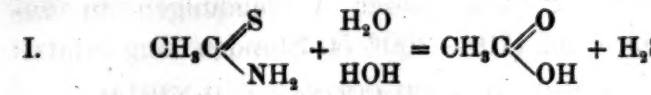
Meine Versuche, die analog denen von Seifert gemacht sind, haben ergeben, dass Thiacetamid sowohl in der Kälte als bei höherer Temperatur sich mit Natriumalkoholat in Schwefelnatrium, Alkohol und Acetonitril umsetzt. Zugleich wird Mercaptan und — durch Einwirkung des vom Alkohol absorbirten Sauerstoffs — etwas Natriumthiosulfat gebildet; das dabei entstandene Wasser bewirkt, dass das Nitril theilweise in essigsaures Natron und Ammoniak übergeführt wird.

---

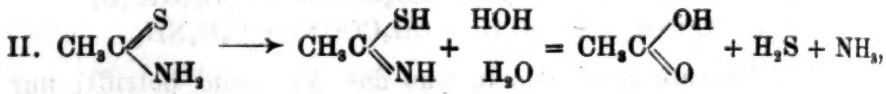
[1]) Ber. 18, 355—357.

[2]) O. Wallach, Ber. 11, 590; 13, 527—530.

Da es unmöglich war, das Thiacetamid in Aethanthionsäure überzuführen, weil es entweder erst in Schwefelwasserstoff und Acetonitril[1]), welches danach in Essigsäure und Ammoniak überging, oder sofort nach folgenden Gleichungen gespalten wurde:

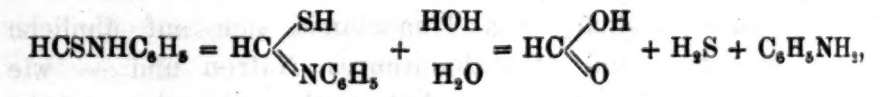


I. $CH_3C(=S)NH_2 + H_2O = CH_3C(=O)OH + H_2S + NH_3$,



II. $CH_3C(=S)NH_2 \longrightarrow CH_3C(SH)=NH + HOH = CH_3C(OH)=O + H_2S + NH_3$,

habe ich gedacht, dass die Bildung der Aethanthionsäure gelingen würde, wenn ich anstatt Thiacetamid als Ausgangspunkt ein Derivat desselben nahm. Indessen hat A. W. Hofmann[2]) gezeigt, dass Thioformanilid bei Behandlung mit Alkalien in Ameisensäure, Schwefelwasserstoff und Anilin gespalten wird. Nimmt man an, dass diese Spaltung nach der vorhin erwähnten Gleichung II vor sich geht[3]):



$HCSNHC_6H_5 = HC(SH)=NC_6H_5 + HOH = HC(OH)=O + H_2S + C_6H_5NH_2$,

so ist die Möglichkeit noch vorhanden, die erwünschte Verbindung zu erhalten, indem man von einem disubstituirten Thiacetamid ausgeht, da die Anwesenheit einer Sulfhydrylgruppe hier ausgeschlossen ist.

O. Wallach und H. Bleibtreu[4]) haben gezeigt, dass es

---

[1]) Dass Thiacetamid sich leicht in Acetonitril und Schwefelwasserstoff spaltet, zeigt sich auch in seinem Verhalten gegenüber Aethylnitrit. Aethylnitrit reagirt sehr lebhaft auf Thiacetamid in ätherischer Lösung nach folgenden Gleichungen:

$2C_2H_5ONO + CH_3CSNH_2 = 2C_2H_5OH + 2NO + S + CH_3CN$

$2C_2H_5ONO + 3CH_3CSNH_2 = 2C_2H_5OH + N_2 + S_2 + 2H_2O + 3CH_3CN$.

Bei den Versuchen wurden gleiche Mol. Thiamid und Aethylnitrit angewendet.

E. Kopp, Ann. Chem. 64, 321, giebt folgende Gleichung für die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Aethylnitrit an:

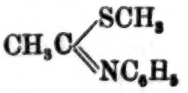
$C_2H_5ONO + 3H_2S = C_2H_5OH + NH_3 + H_2O + S_3$.

[2]) Ber. 10, 1095.

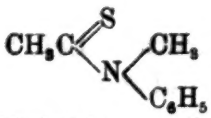
[3]) Vgl. die Versuche Wallach's und Bleibtreu's.

[4]) Ber. 11, 1590; 12, 1062.

zwei scharf getrennte Gruppen von solchen Disubstituten giebt, z. B.:

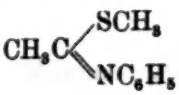


und



Methylisothiacetanilid Methylthiacetanilid.

Methylisothiacetanilid wird von der titrirten Menge Säure in äthanthiolsaures Methyl und Anilinsalz gespalten:



$$+ H_2O + HCl = CH_3COSCH_3 + C_6H_5NH_2.HCl.$$

Man konnte sich dahingegen denken, dass Methylthiacetanilid in Aethanthionsäure und Methylanilin gespalten würde:

$$+ HOH = CH_3CSOH + C_6H_5NHCH_3.$$

Ich hielt für zweckmässiger, weingeistiges Kali anstatt Säure zur Hydrolyse zu benützen, da ich mehr auf die Beständigkeit eines Salzes als auf die der freien Säure rechnete.

O. Wallach[1]) stellt das Methylthiacetanilid her, indem er Methylacetanilid mit Phosphorpentasulfid behandelt; er führt aber nicht die Methode der Darstellung an.

Ich wandte folgendes Verfahren an:

25 Grm. Methylacetanilid wurden mit 15 Grm. Phosphorpentasulfid gemischt ($^3/_5$ vom Gewicht des Amides, wie Jacobsen und Nuy[2]) vorschlagen) und 10—15 Minuten lang in einem Kolben auf dem Wasserbade hingestellt bis es dünnflüssig wurde; danach wurde es mit seinem gleichen Volumen Aether übergegossen und auf dem Wasserbade 10 Minuten lang erwärmt, wonach der ätherische Auszug bei freiwilligem Verdampfen 10 Grm. einer hellgelben Krystallmasse hinterliess, die bei Auflösung in Aether und Verdunsten desselben in einem hohen Glas grosse, farblose Krystalle (Schmelzp. 56°) gab. Eine neue Portion Aether zog auf dieselbe Weise 8 Grm. dunkler gefärbtes Salz aus, welches bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Weingeist fast entfärbt wurde, aber nicht

[1]) Ber. 13, 528. [2]) Das. 22, 906.

höheren Schmelzpunkt als 52° hatte. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und mit Aether ausgeschüttelt; dieser liess beim Verdunsten ein dickes Oel, welches beim Stehen nicht erstarrte, zurück. Bei Destillation dieses Oeles ging unter 290° ein Theil über, danach bei derselben Temperatur ca. 1 Grm. Methylthiacetanilid und schliesslich etwas unverändertes Methylacetanilid. O. Wallach giebt den Schmelzp. 58°—59°, den Siedep. 290° an.

---

16 Grm. von dem erhaltenen, nicht vollständig reinen Methylthiacetanilid, in 120 Grm. Alkohol (90procent.) gelöst und mit einer Lösung von 6 Grm. Natronhydrat in 20 Grm. Wasser gemischt, wurden auf dem Wasserbade in einem Kolben mit Rückflusskühler 2 × 12 Stunden lang gekocht (die Mischung war in der Wärme klar, schied aber beim Abkühlen Thiamid ab); nach Verlauf dieser Zeit schied sich bei der Abkühlung nicht mehr Thiamid, sondern eine ölige Flüssigkeit ab. Beim Abdestilliren des Weingeistes entwich Schwefelwasserstoff. Durch Kochen des Restes mit Wasserdampf destillirte ein hellgelbes Oel über, welches nach dem Trocknen bei 190° bis 195° kochte und alle die Eigenschaften des Methylanilins zeigte. Zur Identificirung wurde es in die blauen, metallglänzenden Blättchen von p-Nitrosomethylanilin übergeführt.[1])

Der Inhalt des Kolbens bildete, nachdem er von Methylanilin befreit war, eine helle rothbraune Flüssigkeit, die beim Eindampfen und Zusatz von Alkohol 3 Grm. Natriumthiosulfat abschied. Das Filtrat von diesem gab eine Salzmasse, die beim Titriren mit $^1/_{10}$ n-Jodlösung einen Gehalt von 54,21% Natriumthiosulfat zeigte, während eine Schwefelbestimmung in 0,559 Grm. des Salzes 0,589 Grm. $BaSO_4$ gab, welches 56,10% Natriumthiosulfat entspricht.

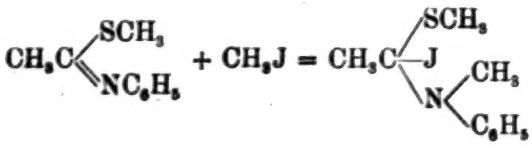
Diese Bestimmungen haben gezeigt, dass nur eine kleine Menge von einer Schwefelverbindung vorlag, und diese hat sich als Schwefelnatrium erwiesen; der Rest war essigsaures Natron.

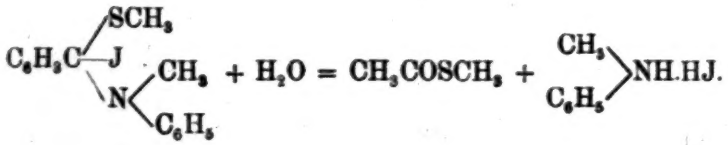
---

[1]) O. Fischer, E. Hepp, Ber. 19, 299.

Da selbst die an Kohlenstoff doppelt gebundenen Schwefelatome durch Einwirkung der Natronlauge von Sauerstoff leicht ersetzt wurden, so stellte ich ein paar Versuche an, um das Methylthiacetanilid[1]) beim Kochen mit einer weingeistigen Lösung von Natriumsulfhydrat unter Zufuhr von Schwefelwasserstoff zu spalten. Dieses gelang jedoch nicht. Nachdem ich 24 Stunden gekocht hatte, konnte ich ungefähr die ganze Menge von Methylthiacetanilid isoliren. Ich nehme an, dass die Natronlauge erst das Methylthiacetanilid in Methylacetanilid umgebildet hat und dann dieses spaltet.

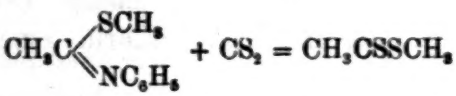
In den Berichten d. d. Ch. G. 13, 529 führt O. Wallach an, dass Methyljodid sich leicht mit Methylisothiacetanilid vereinigt, und dass die Verbindung beim Kochen mit Wasser in äthanthiolsaures Methyl und Methylanilinjodhydrat gespalten wird:





Dann schreibt er: „Sollte Schwefelkohlenstoff die Isothiamide in ähnlicher Weise anzugreifen vermögen, so lässt sich wohl hoffen, dass auf diesem Wege die noch unbekannten Aether der völlig geschwefelten Fettsäuren RCSSR darstellbar werden".

Wallach nimmt wohl an, dass der Process nach folgender Gleichung verlaufe:



analog dem Benzenyldiphenylamidin, welches beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff in zugeschmolzenen Röhren auf 130°

[1]) Reines Methylthiacetanilid habe ich aus unreinem erhalten, indem ich dies mit Wasser kochte und aus Alkohol umkrystallisirte. Schmelzpunkt 58°—59°.

bis 140° in Benzothioanilid und Phenylsenföl gespalten wird[1]):

$$C_6H_5C\begin{matrix}NHC_6H_5\\ \diagdown\!\!\diagup\\ NC_6H_5\end{matrix} + CS_2 = C_6H_5C\begin{matrix}NHC_6H_5\\ \diagdown\!\!\diagup\\ S\end{matrix} + C_6H_5NCS;$$

es wird also überflüssig sein, das Isothiamid mit Methyljodid vor der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff zu behandeln.

Da ich keine spätere Abhandlung von Wallach über dieses Thema finden konnte, so habe ich folgenden Versuch gemacht:

Das Aethylisothiacetanilid wurde auf die von Wallach und Bleibtreu[2]) angegebene Weise dargestellt; aus 50 Grm. Thiacetanilid habe ich 40 Grm. erhalten. 20 Grm. desselben wurden mit 10 Grm. Schwefelkohlenstoff in einem zugeschmolzenen Rohre 12 Stunden lang auf 135°—145° erhitzt. Die Untersuchung des Rohrinhaltes zeigte, dass alles unverändert war. Nach 6-stündigem Erhitzen auf 180°—200° war der Inhalt rothbraun und dickflüssiger geworden. Beim Abdestilliren wurde alles, was unter 100° überging, für sich gesammelt. Es bestand aus einer Mischung von Schwefelkohlenstoff und Aethylmercaptan, die leicht durch Behandlung mit Quecksilberoxyd getrennt wurden. Die Temperatur stieg schnell auf 160°, wonach der Rest, mit Ausnahme eines Rückstandes, der aus Kohle bestand, zwischen 160° und 180° überging. Diese Fraction gab mit Salzsäure 0,8 Grm. eines unlöslichen Oeles, welches beim Stehen krystallinisch erstarrte und nach Umkrystallisiren aus Weingeist weisse seideglänzende Schuppen vom Schmelzp. 148° bildete. Der kleinen Menge wegen wurde diese nicht näher untersucht.

Die salzsaure Lösung wurde eingedampft, einige Male umkrystallisirt und zeigte dann den Schmelzp. 191°—192°. Eine wässrige Lösung gab mit Platinchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag.

0,1056 Grm. der Platinverbindung gaben 0,0346 Grm. Platin = 32,77 % Pt.

0,0958 Grm. der Platinverbindung gaben 0,0313 Grm. Platin = 32,67 % Pt.

---

[1]) A. Bernthsen, Ann. Chem. 192, 34.

[2]) Ber. 11, 1591.

Sowohl die Schmelzpunktbestimmung als die Platinbestimmung deutete auf salzsaures Anilin; die Verbindung hat auch die anderen Reactionen für Anilin gezeigt. Der Schwefelkohlenstoff hat also an der Reaction nicht Theil genommen. Das Aethylisothiacetanilid ist bei der hohen Temperatur ganz einfach in Anilin, Mercaptan und Kohle gespalten worden.

O. Wallach und Bleibtreu[1]) geben an, dass Aethylisothiacetanilid leicht in Mercaptan und Aethandiphenylamidin übergeht. Da dieses mit Schwefelkohlenstoff sich aber leicht in Thiacetanilid und Phenylsenföl umsetzt, und ich kein Phenylsenföl im Destillat bekam, so ist das Amidin wohl nicht intermediär entstanden.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Natriumzinkmethyl.

J. A. Wanklyn[2]) stellte zum ersten Male die Essigsäure aus Natriummethyl synthetisch dar, indem er eine ätherische Lösung desselben mit trockener Kohlensäure behandelte. Ich habe versucht, die Verbindung CH_3CSSNa herzustellen bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff anstatt Kohlensäure, aber ohne Resultat. Mein erster Versuch zeigte, dass Schwefelkohlenstoff auf eine ätherische Lösung von Natriumzinkmethyl nicht einwirkte. Ich habe dafür einen neuen Versuch nach folgendem Verfahren gemacht.

20 Grm. Zinkmethyl wurden in ein weites, mit Kohlensäure gefülltes Glasrohr gebracht und nach und nach fein zertheiltes Natrium hinzugefügt, bis die letzte zugesetzte Portion keine Abscheidung von Zink gab. Das Rohr wurde dann in Eis gestellt[3]) und 30 Grm. Schwefelkohlenstoff zugesetzt. Da keine Reaction eintrat, habe ich das Rohr zugeschmolzen und auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich allmählich ein hellbraunes Pulver abschied. Nach 24-stündigem Kochen betrug dieses

---

[1]) Ber. 12, 1063. [2]) Am. 11, 234.

[3]) Ich erwartete nämlich, dass Zinkmethyl sich wie Zinkäthyl verhalten und lebhaft auf CS_2 unter Bildung von $(CH_3)_2Zn$, CS_2 reagiren würde. $(C_2H_5)_2Zn$, CS_2 wird bei trockner Destillation in ZnS und $(C_2H_5)_2CS$ gespalten. (Grabowski, Ann. Chem. 138, 165.)

Pulver nur $^1/_4$ von dem Inhalt des Rohres und nach weiterem 20-stündigen Erhitzen auf 110° war eine dunkelbraune, breiartige Masse gebildet.

Das Rohr wurde nun geöffnet und nachdem ein wenig Schwefelkohlenstoff und Zinkmethyl abgedampft waren, wurde der Inhalt ausgegossen und möglichst von metallischem Natrium befreit. Der Rest des Natriums wurde beim Hinzufügen von Wasser zersetzt, wobei ein widriger, knoblauchartiger Geruch auftrat. Der wässrige Auszug wurde zu einer rothbraunen, syrupähnlichen Flüssigkeit eingedampft, die bei Zusatz der gleichen Menge Alkohol (96procent.) eine ölige Flüssigkeit abschied. Diese erstarrte beim Stehen zu einer fast farblosen Krystallmasse (A).

Die zurückgebliebene alkoholische Lösung liess bei Eindampfung nur einen unbedeutenden Rest zurück, dessen wässrige Lösung einen voluminösen Niederschlag mit Bleiacetat und Sublimat gab und bei Zusatz von verdünnter Salzsäure einige braune, ölige Tropfen, deren Geruch an Buttersäure erinnerte, abschied. Die weingeistige Lösung dieses Oeles gab mit Bleiacetat einen voluminösen Niederschlag, welcher mit Natronlauge Bleisulfid bildete.

Beim Behandeln des Rohrinhalts mit Wasser blieb ein hellgelbes Pulver zurück, das an Aether etwa 2 Ccm. eines dunkelbraunen, knoblauchartig riechenden Oeles abgab, dessen weingeistige Lösung mit Sublimat einen voluminösen Niederschlag lieferte. Nach dieser Behandlung gab das Pulver nichts an Wasser oder Weingeist ab. Ich hielt es für ZnS oder eine Verbindung $(CH_3)_2Zn, CS_2$ [1]), jedoch gab eine Schwefelbestimmung einen Gehalt von 17,63% S an, während ZnS enthält 32,99% und $(CH_3)_2Zn, CS_2$ 37,43% S.

Beim Behandeln mit starker Salzsäure wurde der grösste Theil unter kräftiger Entwicklung von H_2S gelöst; unaufgelöst blieb eine fette Kohle, aus welcher Aether etwa 1 Ccm. eines dunkelbraunen Oeles auszog; dieses wurde mit den früher gewonnenen 2 Ccm. gemischt, da es dieselbe Reaction zeigte.

Bei Destillation des getrockneten Oeles gingen zwischen 55°—60° einige farblose Tropfen über, und beim Erhitzen auf

[1]) Grabowski, Ann. Chem. 138, 165.

dem Oelbade destillirten — unter starker Zersetzung — nur wenige hellbraune Tropfen über.

Fraction 55°—60° gab mit weingeistigem Sublimat einen weissen, voluminösen Niederschlag; sie reagirte auf Quecksilberoxyd und beim Auskochen des Reactionsproduktes mit ein wenig Alkohol wurden hellgelbe Krystallschuppen gewonnen [$(CH_3)_2CHSH$].

A gab in wässriger Lösung mit Bleiacetat einen weissen Niederschlag, der nicht auf ein Salz von der Formel CH_3CSSNa deutete. Eine Schwefelbestimmung von dem über concentrirter Schwefelsäure entwässerten Salze gab nur 2,20% S. Hiernach war es klar, dass nur ein mit einer Schwefelverbindung verunreinigtes Salz vorlag. Das Salz bestand hauptsächlich aus kohlensaurem Natron, ein wenig Natriumthiosulfat, Spuren von Natriumsulfat und Schwefelnatrium.

Ich muss annehmen, dass der Schwefelkohlenstoff auf das Zinkmethyl nach folgender Gleichung reagirt hat:

$$2(CH_3)_2Zn + 2CS_2 = [(CH_3)_2CS]_2 + 2ZnS,$$

ferner dass Wasserstoff — bei Spaltung des Natriums mit Wasser entstanden — einen Theil von dem Dithiaceton in Isopropylmercaptan, welches während des Eindampfens wegging, reducirt hat.

Hierfür spricht erstens der Versuch Grabowski's[1]); sodann giebt auch Dithiaceton einen voluminösen Niederschlag mit Sublimat[2])[3]); ferner hat M. W. Spring[4]) Dithiaceton zu Isopropylmercaptan durch Natriumamalgam reducirt, und H. Berggren[5]) hat Thiaceton durch Einwirkung von Thiophosgen auf Zinkmethyl dargestellt. Das hellgelbe Pulver (s. vor. S.) ist wohl eine Mischung von ZnS, Zn und C mit Dithiaceton gewesen und vielleicht zugleich ein wenig von der Verbindung $(CH_3)_2$ Zn, CS_2. Der bei der Behandlung mit Salzsäure entwickelte Wasserstoff kann einen Theil des Di-

---

[1]) Ann. Chem. 138, 165.
[2]) J. Wislicenus, Z. f. Chem. 1869, S. 324.
[3]) W. Autenrieth, Ber. 20, 273.
[4]) Bull. soc. chim. 1883, S. 69.
[5]) Ber. 21, 345.

thiacetones in Isopropylmercaptan reducirt haben (Siedepunkt 57°—60°).

Da man sowohl die Thiobenzoësäure als die Dithiobenzoësäure kennt, so lag es nahe zu untersuchen, ob man die Thioderivate der Essigsäure auf entsprechende Weise wie diese erhalten könnte. Was die Thiobenzoësäure betrifft, ist sie nur von M. Fleischer[1]) dargestellt. Er hat sie in geringer Menge zusammen mit Schwefelsäure und Benzoësäure bei Oxydation von Thiobenzaldehyd mit Salpetersäure gewonnen. Ich habe es jedoch für hoffnungslos angesehen, die Thionessigsäure bei Oxydation von Thiacetaldehyd zu erhalten, da die Einwirkung der verschiedenen Oxydationsmittel auf die Thialdehyde gründlich untersucht ist[2]) und andere Resultate ergeben hat.

H. Klinger[3]) stellte die Dithiobenzoësäure durch Kochen von Kaliumsulfhydrat (7 Mol.) in starker, weingeistiger Lösung mit Benzalchlorid (1 Mol.) in 3—4 Stunden dar; er giebt an, dass die Reaction quantitativ nach folgenden Gleichungen verläuft:

$$C_6H_5CHCl_2 + 2KSH = C_6H_5CHS + H_2S + 2KCl$$
$$3C_6H_5CHS + KSH = (C_6H_5CH_2S)_2 + C_6H_5CSSK.$$

Ich habe Aethylidenchlorid mit Kaliumsulfhydrat unter ähnlichen Umständen behandelt und dabei gefunden, dass es sich nicht analog dem Benzalchlorid verhält. Das Aethylidenchlorid wurde meistens in eine braune, harzartige Masse, die ich nicht näher untersuchte, umgewandelt; ausserdem wurden beträchtliche Mengen von Aethylmercaptan und wenig Vinylchlorid gefunden.

A. Engelhardt und P. Latschinoff[4]) bekamen eine geringe Menge Dithiobenzoësäure durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Bleisulfid bei hoher Temperatur; in be-

---

[1]) Ann. Chem. **140**, 236.

[2]) Weidenbusch, Ann. Chem. **66**, 162; Klinger, Ber. **10**, 1879; **32**, 2194; E. Fromm, Ber. **32**, 2650.

[3]) Ber. **15**, 862.

[4]) Z. f. Chem. **1868**, S. 455—460.

trächtlicher Menge erhielten sie die Verbindung bei der Einwirkung einer verdünnten, alkoholischen Lösung von Schwefelkalium auf Benzotrichlorid:

$$C_6H_5CCl_3 + 2K_2S = 3KCl + C_6H_5CSSK.$$

Ich habe in analoger Weise Methylchloroform mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelkalium behandelt; es gelang mir aber nicht, Dithioessigsäure zu erhalten, es wurde sogar keine Spur von Essigsäure gebildet[1]); dagegen habe ich ein unbestimmbares, theerartiges Produkt erhalten.

Aus 250 Grm. unreinem Methylchloroform habe ich bei wiederholten Rectificationen 52 Grm., welche zwischen 73° bis 76° übergingen, gewonnen. — Den Siedepunkt der reinen Verbindung giebt Regnault zu 75° an.

Bei Zusatz von 50 Grm. Methylchloroform zu 85 Grm. Schwefelkalium, in 500 Grm. Alkohol (90procent.) gelöst, trat sofort eine lebhafte Reaction ein, die nach Verlauf einer Viertelstunde abnahm, aber anscheinend erst nach achtstündigem Kochen beendigt war; hierbei nahm der Inhalt des Kolbens nach und nach eine dunklere Farbe an. Die Flüssigkeit wurde von dem abgeschiedenen, dunkelbraunen Bodensatz, welcher aus Kaliumchlorid, Kaliumthiosulfat, Kaliumcarbonat und einem in Wasser, Weingeist und Aether unlöslichem Theer bestand, decantirt, danach wurde der Weingeist abdestillirt. Zurück blieb eine mit einzelnen rothvioletten Tropfen gemischte, braungrüne ölartige Flüssigkeit. Die rothvioletten Tropfen wurden mit Aether ausgeschüttelt und gingen beim Stehen an der Luft in einen in Aether unlöslichen Theer über; der mit Aether behandelte Rest liess bei Behandlung mit Wasser eine bedeutende Menge Theer zurück. In der wässrigen Lösung konnte man nur Kaliumthiosulfat, ein wenig Kaliumcarbonat und Kaliumchlorid nachweisen.

Versuche über die Darstellung von Thiacetylchlorid.

Beim Siedepunkt des Acetylchlorides übte Phosphorpentasulfid keine Einwirkung aus Beim Erhitzen von Acetylchlorid

---

[1]) Regnault (Ann. Chem. 33, 317—320) bekam Spuren von Essigsäure bei Behandlung von Methylchloroform mit weingeistigem Kali.

mit Phosphorpentasulfid in zugeschmolzenen Röhren auf 90° bis 100° bildete das Ganze eine braune, zähe Masse.

Beim Erhitzen sowohl von Acetamidchlorhydrat ($2CH_3CONH_2$, HCl) als von Acetamid in trockenem Chlorwasserstoff erhielt Strecker[1]) in der Vorlage eine Mischung von Acetylchlorid, Essigsäure, Acetonitril, Acetamidinchlorhydrat sammt freiem Acetamid und Diacetamid; in der Retorte blieb Ammoniumchlorid und Acediaminchlorhydrat zurück.

Wenn Thiacetamid sich analog gegen Acetamid verhalten würde, würde man eine — obschon mühsame — Methode zur Herstellung von Thiacetylchlorid und Dithioessigsäure haben. Meine Versuche haben gezeigt, dass Thiacetamid nur zum Theil dieselben Eigenschaften hat. Z. B. wird es in einer ätherischen Lösung von Chlorwasserstoff als CH_3CSNH_2.HCl ausgefällt, während das Acetamid die Verbindung $2CH_3CONH_2$, HCl liefert. Das Thiacetamidchlorhydrat wird beim Erhitzen mit Weingeist sofort gespalten unter Abscheidung von Chlorammonium und Bildung von Essigäther und Schwefelwasserstoff. Von Wasser wird es leicht in Chlorammonium, Essigsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt und bei trockner Destillation geht ein Theil unverändert über, während ein grosser Theil in Chlorammonium, Acetonitril und Schwefelwasserstoff gespalten wird.

Darstellung von Thiacetamidchlorhydrat.

10 Grm. Thiacetamid wurden in der nöthigen Menge schwach erwärmten Aethers gelöst und trockner Chlorwasserstoff zugeführt, bis dieser keinen Bodensatz mehr gab. Währenddem entwich eine geringe Menge Schwefelwasserstoff. Der abgeschiedene Bodensatz, in der Kälte in absolutem Alkohol gelöst, wurde mit Aether versetzt, der mit Chlorwasserstoff gesättigt war. Die Flüssigkeit theilte sich dabei in zwei Schichten, von denen die untere beim Stehen in 2 Tagen grosse, helle, gelbliche Prismen abschied, welche, da sie sehr hygroskopisch waren, schnell in ein trockenes Glas gebracht wurden. Als das Glas nach Verlauf einiger Tage geöffnet wurde, entwich ein wenig Chlorwasserstoff. Chlorbestimmungen gaben folgende Resultate:

[1]) Ann. Chem. **103**, 321—335.

Analyse I: 29,88 % HCl. Analyse II: 30,10 % HCl.
Die Verbindung, für CH_3CSNH_2, HCl berechnet, soll 32,74 % HCl enthalten.

Die Verbindung giebt beim Stehen über festem Kalihydrat anfangs Chlorwasserstoff ab, dann sowohl Chlorwasserstoff als Schwefelwasserstoff unter Bildung von Acetonitril.

Spaltung von Thiacetamidchlorhydrat beim Erhitzen.

70 Grm. pulverisirtes Thiacetamid wurden in einer mit Kühler und Vorlage verbundenen Retorte einem Strom von trockenem Chlorwasserstoff ausgesetzt, wobei starke Wärmeentwicklung eintrat, so dass das Reactionsprodukt zu einer gelbbraunen Flüssigkeit schmolz, welche beim Stehen krystallinisch erstarrte. Die Vorlage wurde in einer Mischung von Eis und Kochsalz abgekühlt und eine Destillation unter fortdauernder Zufuhr von trockenem Chlorwasserstoff ausgeführt. Sobald Chlorammonium überging, wurde die Destillation abgebrochen.

In der Vorlage sammelten sich 19—20 Grm. einer braunen Flüssigkeit, die beim Stehen ein braunes, klebriges Pulver abschied, welches aus Thiacetamid bestand. Die Flüssigkeit wurde decantirt und in einem Fractionskolben destillirt; sie fing bei 48° an überzugehen, stand eine kurze Zeit bei 52° bis 53°, stieg schnell bis 82° und dann langsam bis 120°. Fraction 48°—53° (ca. 1 Grm.) war Acetylchlorid. Die gelbe Fraction 82°—120° wurde mit concentrirter Natronlauge geschüttelt, wodurch das Volumen nur im geringen Grad vermindert wurde. Nach dem Stehen über Calciumchlorid war es reines Acetonitril. Die von dem Acetonitril getrennte Natronlauge enthielt Spuren von Essigsäure, Natriumsulfid und Natriumchlorid. (CH_3CSNH_2, HCl?)

Der Inhalt der Retorte wurde mit Wasser ausgezogen, welchen einen beträchtlichen Kohlerest hinterliess und eine braune Lösung gab, die nach Entfärben mit Kohle und Eindampfen auf dem Wasserbade krystallinisch erstarrte. Die Krystallmasse (15 Grm.) war nach Umkrystallisation reines Chlorammonium.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Thiacetamid.

Bei Zusatz von Acetylchlorid zu gleichen Molekülen Thiacetamid in ätherischer Lösung wurde die Lösung sofort unklar und schied beim Stehen in 2 Tagen einen Bodensatz von gelben, nadelförmigen, in Bündeln zusammenklebenden Krystallen ab. Der Aether wurde decantirt, die Krystalle mit Aether abgespült und in die Schwefelsäureglocke gebracht. Bei der Destillation des Aethers wurde nur ein geringer Rest hinterlassen und das zuletzt übergegangene Destillat enthielt nur ein wenig Acetylchlorid.

Dieses Verhalten zeigt, dass die gebildete Verbindung wahrscheinlich aus gleichen Molekülen Acetylchlorid und Thiacetamid besteht. Die Verbindung wurde nach und nach klebriger, indem sie Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff aushauchte.

Bei der Analyse zeigten 2 Schwefelbestimmungen bezw. 16,57 % und 16,68 % Schwefel, 2 Chlorbestimmungen 18,08 % und 18,17 % HCl. Die Verbindung sollte, für $\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CS\end{matrix}\!\!>\!NH_2Cl$ berechnet, 20,85 % S und 23,78 % HCl geben. Diese Zahlen differiren zwar von den gefundenen, sind aber mit diesen proportional.

Bei der Lösung in absolutem Alkohol liess die Verbindung eine geringe Menge Chlorammonium zurück. Die Lösung schied beim Stehen und Zusatz von Aether mehr und mehr Chlorammonium ab unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff; gleichzeitig trat Geruch von Essigäther auf.

Wird Acetylchlorid zu gleichen Molekülen trockenen Thiacetamids gesetzt, so vereinigt es sich allmählich mit diesem unter Wärmeentwicklung zu einer braunen, dickflüssigen Verbindung, die beim Stehen nicht krystallisirt. Wird die Verbindung in wenig Alkohol gelöst und Aether zugesetzt, so scheidet sie sich wieder in derselben Form ab; erst beim Erwärmen oder Stehen der weingeistigen Lösung war Geruch nach Essigäther und Schwefelwasserstoff, sowie Abscheidung von Chlorammonium zu bemerken.

Ueber das Ceylon-Zimmtöl;

von

H. Walbaum und **O. Hüthig.**

(Mittheilung aus dem Laboratorium von Schimmel u. Co. in Miltitz bei Leipzig.)

Die als Gewürz vielfach verwendete Rinde des in Ceylon cultivirten Zimmtstrauches, Cinnamomum zeylanicum Breyne, verdankt ihr angenehmes Aroma dem in ihr enthaltenen ätherischen Oele, das der Hauptmenge nach aus Zimmtaldehyd besteht. Um die bei der Gewinnung der Zimmtrinde abfallenden Bruchstücke nutzbar zu machen, wird das Oel derselben durch Wasserdampfdestillation gewonnen.

Das so erhaltene, unter dem Namen „Ceylon-Zimmtöl" bekannte Produkt ist ebenfalls ein wichtiger Bedarfsgegenstand, für dessen Beurtheilung indess nicht wie bei dem verwandten Cassiaöl lediglich der Gehalt an Zimmtaldehyd massgebend ist; denn obwohl meist nicht mehr als 70%—75% Zimmtaldehyd enthaltend, wird es im Handel doch höher als Cassiaöl von gleichem und grösserem Aldehydgehalt und selbst als reiner Zimmtaldehyd bewerthet. Von den übrigen Bestandtheilen des Oeles, die für das Aroma desselben von Bedeutung sind und sich bei der Destillation grösstentheils im Vorlauf ansammeln, sind bisher nur Phellandren und Eugenol bekannt geworden.

Zur Vervollständigung der Kenntnisse von der Zusammensetzung des Ceylon-Zimmtöles war daher eine nähere Untersuchung namentlich der niedriger als Zimmtaldehyd siedenden Antheile dieses Oeles erforderlich.

Das zu diesem Zweck von uns in Arbeit genommene Material war der 3,7 Kilogrm. betragende Vorlauf von 29 Kilogrm. Ceylon-Zimmtöl, das in der hiesigen Fabrik dargestellt worden war.

Es wurde zunächst eine weitere Trennung der einzelnen Bestandtheile nach ihren Siedepunkten durch fractionirte Destillation ausgeführt. Da das Oel schon bei 32° zu destilliren

begann, so musste die Destillation zuerst unter unvermindertem Druck vorgenommen werden. Nachdem der Siedepunkt 160° erreicht hatte, wurde im Vacuum weiter fractionirt. Die zwischen 32°—160° siedenden Antheile zeichneten sich durch einen sehr charakteristischen Geruch aus. Leider war die Menge des zuerst übergehenden Theiles der Fraction zur Untersuchung zu gering.

Methylamylketon, normal,

$$CH_3—CO—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3.$$

Beim Schütteln der bis 160° siedenden Fraction mit Natriumbisulfitlösung bildete sich eine krystallinische Verbindung, aus welcher sich ein zwischen 147°—160° siedendes Keton von fruchtartigem Geruch isoliren liess. Mit Semicarbazidchlorhydrat in Eisessiglösung bildete es ein bei 122° bis 123° schmelzendes Semicarbazon, dessen Schmelzpunkt sich nach wiederholtem Umkrystallisiren nicht veränderte. Wie die Analysen ergaben, hat das Keton die Zusammensetzung des Methylamylketons $C_5H_{11}COCH_3$.

1. 0,1438 Grm. Subst. lieferten 0,1273 Grm. H_2O u. 0,2969 Grm. CO_2.
2. 0,1449 Grm. Subst. lieferten 0,1298 Grm. H_2O u. 0,2988 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_8H_{17}ON_3$:	Gefunden: I.	II.
C	56,14	56,30	56,24 %
H	10,00	9,83	9,95 „ .

Das Vorkommen von Methylamylketon in der Natur ist zuerst beim Nelkenöl beobachtet worden, und zwar ist das in diesem Oel gefundene Keton das normale, wie von Schimmel & Co.[1]) durch Ueberführung desselben in normale Valeriansäure dargethan wurde. Das von uns zum Vergleich aus Nelkenöl isolirte Keton hat den gleichen Geruch wie das des Ceylon-Zimmtöles; es ist optisch inactiv, siedet bei 151°—153°, hat das specifische Gewicht 0,8223 bei 15° und liefert, wie das Keton aus dem Ceylon-Zimmtöl, ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 123°. Ein Gemisch beider Semicarbazone schmolz wie jedes einzelne für sich bei 122°—123°.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co., April 1897, S. 50.

Auf Grund dieser Uebereinstimmung glauben wir die Identität der beiden Ketone als sicher annehmen zu können. Zu weiteren Versuchen reichte die aus dem Ceylon-Zimmtöl gewonnene Menge des Ketons nicht aus. Das ebenfalls zum Vergleich dargestellte Methylisoamylketon ergab ein bei 142° bis 143° schmelzendes Semicarbazon.

Die von 160°—180° siedenden Theile des Ceylon-Zimmtöles bestehen vorwiegend aus Kohlenwasserstoffen, unter denen folgende nachgewiesen wurden:

Pinen, $C_{10}H_{16}$.

Fraction 160°—165° roch stark nach Pinen und zeigte folgende Constanten: Specifisches Gewicht 0,8695 bei 15°. $\alpha_D = -15°\ 10'$ bei 100 Mm.

Das Nitrosochlorid schmolz bei 102°—103° und setzte sich mit Benzylamin um unter Bildung der bei 122°—123° schmelzenden Pinennitrolbenzylaminverbindung.

Phellandren, $C_{10}H_{16}$.

Das Vorkommen von Phellandren im Ceylon-Zimmtöl ist bereits von Schimmel & Co aus dem Eintreten der für dieses Terpen charakteristischen Nitritreaction gefolgert worden.[1]) Da Oswald Schreiner[2]) kürzlich bei der Darstellung von Phellandrennitrit aus Eucalyptusöl das Auftreten zweier verschieden schmelzender Verbindungen beobachtet hat, so schien es uns wichtig, das aus Ceylon-Zimmtöl entstehende Nitrit nicht nur auf seinen Schmelzpunkt zu prüfen, sondern auch zu analysiren. Die bei 170°—174° siedende Phellandrenfraction zeigte die optische Drehung $-5°\ 4'$ bei 100 Mm. und das spec. Gew. 0,8614 bei 15° und gab bei der Behandlung mit Natriumnitrit und Eisessig nach O. Wallach ein bei 102° schmelzendes Nitrit, dessen Schmelzpunkt durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Essigäther und Methylalkohol nicht über 103°—104° gebracht werden konnte. Dass der Körper wirklich die Zusammensetzung des Phellandrennitrits aufweist, ergab sich aus der Analyse.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co., October 1892, S. 47.

[2]) Oswald Schreiner, Pharmaceutical Archives 4 (1901), 90. Vgl. auch Gildemeister und Stephan, Beiträge zur Kenntniss der ätherischen Oele VI. Arch. der Pharm. 235 (1897), 591.

0,1517 Grm. Substanz gaben 0,1019 Grm. H_2O und 0,3154 Grm. CO_2.
0,1445 Grm. Substanz gaben 17,4 Ccm. N bei 19° und 750 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}N_2O_3$:	Gefunden:
C	56,60	56,70 %
H	7,55	7,51 „
N	13,21	13,65 „.

Die Verbindung krystallisirt in feinen, weissen Krystallen und zeigte nur geringes optisches Drehungsvermögen, $[\alpha]_D + 11°$ 39′ in Chloroformlösung. Sie scheint demnach identisch zu sein mit den von O. Schreiner aus Phellandren des Eucalyptusöls erhaltenen, ebenfalls bei 104° schmelzenden Krystallen, während die von ihm zugleich mit dieser gewonnene, in längeren Prismen auftretende und schwerer lösliche Nitritverbindung vom Schmelzpunkt 120° in diesem Falle von uns nicht beobachtet werden konnte.

Cymol, $C_{10}H_{14}$.

Die zwischen 175°—180° siedenden, mehr nach Cymol als nach Phellandren riechenden Fractionen wurden auf Cymol untersucht und zunächst in der Kälte mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung durchgeschüttelt, um noch vorhandenes Pinen und Phellandren zu zerstören. Als keine Einwirkung des Oxydationsmittels mehr stattfand, wurde das Cymol aus dem Manganschlamm durch Wasserdampfdestillation gewonnen. Der Siedepunkt des sodann noch über Natrium destillirten, deutlich nach Cymol riechenden Kohlenwasserstoffes lag bei 175°—177°. Die noch beobachtete Einwirkung auf den polarisirten Lichtstrahl war gering und jedenfalls auf eine Verunreinigung mit Terpenen zurückzuführen. Durch längeres Erhitzen mit Kaliumpermanganatlösung liess sich aus diesem Kohlenwasserstoff die bei 154°—156° schmelzende p-Oxyisopropylbenzoësäure darstellen, und beim Erwärmen derselben mit concentrirter Salzsäure schied sich die in Wasser schwer lösliche, bei 161°—162° schmelzende Propenylbenzoësäure aus.

Als Nebenprodukt entstand bei der Oxydation Terephtalsäure.

Benzaldehyd, C_6H_5CHO.

Beim Behandeln der etwas höher als Cymol siedenden Fractionen mit Bisulfitlauge zeigte sich eine ziemlich reichliche Bildung einer festen Bisulfitverbindung. Diese wurden daher mit Bisulfitlösung durchgeschüttelt, die erhaltenen Krystalle abgesaugt und in der üblichen Weise mit Alkohol und Aether gereinigt. Aus der festen Verbindung sowohl als aus den ausgeätherten Sulfitlaugen liess sich nach Zusatz von Sodalösung durch Wasserdampfdestillation ein Aldehydgemenge gewinnen, das schwerer als Wasser war und sich in der Hauptsache als Benzaldehyd erwies. Derselbe wurde nicht nur an seinem charakteristischen Geruch erkannt, sondern auch durch die Ueberführung in das bei 156° schmelzende Phenylhydrazon und sein bei 214° schmelzendes Semicarbazon näher gekennzeichnet.

Nonylaldehyd, $C_9H_{18}O$.

Der den Benzaldehyd begleitende Aldehyd war leichter als Wasser und konnte in etwas reichlicherer Menge, aber auch nicht rein aus einer zwischen 90°—92° bei 6—7 Mm. destillirenden Fraction des Ceylon-Zimmtöles erhalten werden.

Dieser Aldehyd roch deutlich nach Nonylaldehyd, aber es gelang uns nicht, bei der geringen Menge eine Trennung vom Benzaldehyd herbeizuführen und seine physikalischen Eigenschaften genau zu ermitteln. Die Hauptmenge des Aldehyds siedete zwischen 70°—80° bei 5 Mm. und zeigte noch ein geringes optisches Drehungsvermögen und ein für Nonylaldehyd etwas zu hohes specifisches Gewicht. Auch die Ueberführung des Aldehydgemisches in die Semicarbazone und das Umkrystallisiren der letzteren führte nicht zu einem einheitlichen Produkt.

Um zu der dem Aldehyd zugehörigen Säure zu gelangen, wurde die am reinsten scheinende Fraktion mit Silberoxyd oxydirt und die erhaltene ölige Säure destillirt.

Die zwischen 250°—270° siedende Säure bildete, ähnlich wie die Pelargonsäure, ein voluminöses Silbersalz, das durch

Auswaschen mit Wasser und Alkohol und schliesslich durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt wurde.[1])

Vier Silberbestimmungen des Salzes gaben unter einander ziemlich gleiche, für nonylsaures Silber stimmende Werthe.

0,3129 Grm. Substanz hinterliessen 0,1271 Grm. Ag.
0,3990 Grm. Substanz hinterliessen 0,1613 Grm. Ag.
0,2524 Grm. Substanz hinterliessen 0,1040 Grm. Ag.
0,0700 Grm. Substanz hinterliessen 0,0284 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_9H_{17}O_2Ag$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
Ag	40,75	40,62	40,53	41,20	40,57 %

Hiernach wäre also der Nonylaldehyd, dessen Vorkommen im Rosenöl und neuerdings im Citronenöl nachgewiesen wurde, auch zu den Bestandtheilen des Ceylon-Zimmtöles zu rechnen.

Hydrozimmtaldehyd,

(Phenylpropylaldehyd.)

$C_6H_5CH_2$-CH_2CHO.

Bei den Versuchen, den Nonylaldehyd mit Hilfe seiner Semicarbazidverbindung rein darzustellen, wurde ein aus heissem Aether umkrystallisirbares Semicarbazon gewonnen, das bei 116°—118° schmolz und bei der Analyse Zahlen gab, die auf das Semicarbazon des Hydrozimmtaldehyds stimmen.

0,1501 Grm. Subst. lieferten 0,0956 Grm. H_2O u. 0,3438 Grm. CO_2.
0,1572 Grm. Subst. lieferten 0,0954 Grm. H_2O u. 0,3617 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{10}H_{13}ON_3$:	Gefunden: I.	II.
C	62,83	62,56	62,75 %
H	6,81	7,06	6,74 „ .

Die Verbindung war indessen offenbar noch durch eine geringe Menge des Semicarbazons vom Nonylaldehyd ver-

[1]) Auch die aus dem Nonylaldehyd im deutschen Rosenöl erhaltene Säure bildete ein aus heissem Alkohol umkrystallisirbares Silbersalz. Die in der Abhandlung von H. Walbaum und K. Stephan, Ber. 33, (1900) 2304, Zeile 7 gemachte Angabe enthält einen Druckfehler. Sie muss heissen: Das Silbersalz liess sich aus viel Alkohol leicht (statt nicht) umkrystallisiren.

unreinigt, denn durch weiteres Umkrystallisiren liess sich der Schmelzpunkt bis auf 126° erhöhen. Zur weiteren Reinigung bis zum glatten Schmelzpunkt des von uns aus synthetischem Hydrozimmtaldehyd erhaltenen Semicarbazons, der bei 130° bis 131° lag, reichte die noch vorhandene Menge nicht aus. Sowohl das bei 118° schmelzende analysirte Semicarbazon als auch das bei 126° schmelzende, entwickelten beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure deutlich den Geruch des Hydrozimmtaldehyds.

Da das Vorkommen dieser Verbindung in der Natur, soviel uns bekannt, noch nicht beobachtet ist, so wäre ein genauerer Nachweis derselben erwünscht gewesen; er war aber mit der von uns gewonnenen Menge dieses Körpers nicht ausführbar.

Furfurol, $C_4H_3O.CHO$.

In den niedrig siedenden Aldehydfractionen, zwischen 160° bis 180°, die vorwiegend Benzaldehyd enthielten, bewirkten einige Tropfen Salzsäure und Anilin eine intensive rothe Färbung, die auf das Vorhandensein von Furfurol schliessen lässt.

Linalool, $C_{10}H_{18}O$.

Die durch Behandlung mit Bisulfitlauge von den Aldehyden befreiten oben genannten Fractionen des Ceylon-Zimmtöls rochen deutlich nach Linalool. Durch Fractioniren liess sich leicht ziemlich reines Linalool abscheiden. Dasselbe zeigte folgende Constanten:

Siedp. 195°—200°, specifisches Gewicht 0,8772 bei 15°, optisches Drehungsvermögen −8° 32′.

Bei der Oxydation mit Chromsäure wurde Citral erhalten, das die bei 197° schmelzende β-Naphtocinchoninsäure lieferte. Ein Theil des Linalools mit zwei Theilen concentrirter Ameisensäure erwärmt, zeigte die bekannte Trübungsreaction, die darauf beruht, dass unter Wasseraustritt Bildung von Terpenen und Polyterpenen stattfindet, welche in Ameisensäure schwer löslich sind.[1])

[1]) J. Bertram und H. Walbaum: Ueber Lavendelöl und Bergamottöl. Dies. Journ. [2] 45, 601. Diese Eigenschaft des Linalools lässt

Caryophyllen, $C_{15}H_{24}$.

Bei weiterem Fractioniren des Ceylon-Zimmtölvorlaufs gelangte man zu Fractionen, die bereits beträchtliche Mengen Zimmtaldehyd enthielten. Um die denselben begleitenden nicht aldehydischen Bestandtheile kennen zu lernen, wurden die Fractionen mit Bisulfitlauge geschüttelt und erwärmt, bis die ganze Menge der festen Bisulfitverbindung des Zimmtaldehyds sich in das in Wasser lösliche Natriumsalz der Zimmtaldehydsulfonsäure umgewandelt hatte. Das hierbei zurückbleibende Oel musste man wiederholt auf diese Weise behandeln, um die letzten Spuren Zimmtaldehyd ganz zu entfernen. Das vom Aldehyd getrennte Oel enthielt neben Linalool einen deutlich nach Caryophyllen riechenden Kohlenwasserstoff, der sich beim Destilliren in der Fraction 259° bis 264° ansammelte. Der Siedepunkt wurde schliesslich bei 260° — 261° gefunden. Das specifische Gewicht war 0,9047 bei 15°. Die optische Drehung betrug — 7° 20′ im Rohr von 100 Mm. Länge. Aus der Analyse ergab sich für den Körper die Zusammensetzung eines Sesquiterpens.

0,1904 Grm. Substanz gaben 0,2012 Grm. H_2O u. 0,6133 Grm. CO_2.
0,1240 Grm. Substanz gaben 0,1284 Grm. H_2O u. 0,3984 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{15}H_{24}$:	Gefunden: I.	II.
C	88,23	87,85	87,63 %
H	11,76	11,74	11,51 „ .

sich bisweilen zum Nachweis kleiner Mengen dieses Alkohols im Gemisch mit anderen Verbindungen zu Hülfe nehmen; z. B. im Gemisch mit dem ähnlich siedenden Benzylalkohol im Jasminöl und anderen ätherischen Oelen. Einige Tropfen eines Gemisches von nur 5—10 % Linalool in Benzylalkohol geben beim Erwärmen mit der doppelten Menge concentrirter krystallisirbarer Ameisensäure eine deutliche Trübungsreaction. Selbstverständlich muss durch genügendes Fractioniren die Abwesenheit von Geraniol und Terpineol, welche ebenfalls mit Ameisensäure reagiren, sicher gestellt sein. Auch einige Sesquiterpenalkohole, z. B. Cederncampher, Ledumcampher, Patchoulicampher, Ylang-Ylangcampher, Cypressencampher und andere spalten beim Erhitzen mit concentrirter Ameisensäure Wasser ab unter Abscheidung von Sesquiterpenen. Zuweilen geht die Reaction schon in der Kälte vor sich. Diese Verbindungen können aber alle wegen ihres sehr hohen Siedepunktes leicht durch Destillation vom Linalool getrennt werden.

Da die physikalischen Eigenschaften und der Geruch der Verbindung für Caryophyllen sprachen, so wurde versucht, dieselbe mittels Schwefelsäure und Eisessig in den diesem Sesquiterpen zugehörigen Sesquiterpenalkohol überzuführen. Der aus dem Reactionsgemisch durch Destillation mit Wasserdampf gewonnene Körper krystallisirte aus Aethylalkohol in schönen Prismen und zeigte die Eigenschaften des Caryophyllenalkohols.

Die bei 95° schmelzende Verbindung gab bei der Verbrennung folgende Werthe.

0,2277 Grm. Substanz gaben 0,2366 Grm. H_2O u. 0,6727 Grm. CO_2
0,1819 Grm. Substanz gaben 0,1923 Grm. H_2O u. 0,5399 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{15}H_{25}OH$:	Gefunden: I.	II.
C	81,08	80,57	80,95 %
H	11,71	11,55	11,75 „.

Das aus dem Caryophyllenalkohol dargestellte Phenylurethan schmolz bei 136°—137.°

Cuminaldehyd, $C_{10}H_{12}O$.

Aus der bei der Trennung des Caryophyllens vom Zimmtaldehyd erhaltenen Bisulfitlauge, die hauptsächlich aus dem Natriumsalze der Zimmtaldehydsulfonsäure bestand, konnte beim Destilliren mit überschüssiger Sodalösung in geringer Menge ein nach Cuminaldehyd riechendes Oel erhalten werden. Das Oel bildete ein aus heissem Alkohol in Blättchen krystallisirendes Semicarbazon vom Schmelzp. 201°—202°. Den gleichen Schmelzpunkt weist das Semicarbazon des Cuminaldehyds aus Cuminöl auf, sowie auch ein Gemisch aus den beiden Semicarbazonen verschiedener Herkunft. Beim Erwärmen des Semicarbazons mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich der für Cuminaldehyd charakteristische Geruch. Da genug von der Verbindung vorhanden war, so konnte noch durch die Analyse des Semicarbazons das Vorkommen von Cuminaldehyd im Ceylon-Zimmtöl bestätigt werden.

0,1481 Grm. Subst. lieferten 0,1002 Grm. H_2O und 0,3494 Grm. CO_2.
0,1475 Grm. Subst. lieferten 0,0991 Grm. H_2O und 0,3457 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{11}H_{18}ON_3$:	Gefunden: I.	II.
C	64,39	64,35	63,93 %
H	7,32	7,52	7,47 „ .

Durch Oxydation des Aldehyds mit feuchtem Silberoxyd wurde die bei 114°—116° schmelzende Cuminsäure erhalten.

Eugenol, $C_{10}H_{12}O_2$.

Während in dem ätherischen Oel aus den Blättern des Ceylon-Zimmtstrauchs das Eugenol der Hauptbestandtheil ist, kommt dieser Körper im Oel der Rinde nur in geringer Menge vor.[1]) Da in dem von uns untersuchten Vorlauf vom Ceylon-Zimmtöl auch die höher siedenden Antheile dieses Oeles, wie Zimmtaldehyd und Caryophyllen, enthalten waren, so musste auch Eugenol zugegen sein, falls es zu den normalen Bestandtheilen des Oeles zu rechnen ist.

Um das Eugenol nochmals nachzuweisen, wurden daher die von den Aldehyden befreiten hoch siedenden Fractionen mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Aus der Lauge schied sich auf Zusatz von Schwefelsäure ein Oel ab, das den Geruch des Eugenols und die grüne Färbung mit Eisenchlorid zeigte.

Das Eugenol siedete zwischen 247°—255° und gab die bei 69°—70° schmelzende Benzoylverbindung. Isoeugenol, welches bisher nur im Ylang-Ylangöl aufgefunden wurde[2]), schien nicht dabei zu sein.

Nach Entfernung der Aldehyde und Phenole wurden die höher siedenden Fractionen auf den Gehalt von Estern und Aethern geprüft. Hierbei zeigte sich, dass die bei 6—7 Mm. zwischen 80°—110° siedenden Fractionen nur geringe Mengen Ester enthielten, denn es wurden nur zwischen 8 und 20 liegende Verseifungszahlen gefunden. Die aus den Verseifungslaugen erhaltene Säure roch stark nach Isobuttersäure, doch reichte die Menge zum genauen Nachweis derselben nicht aus.[3])

---

[1]) Gildemeister u. Hoffmann: „Die ätherischen Oele", S. 493.

[2]) Bericht von Schimmel u. Co., October 1901, S. 57.

[3]) Von J. Helle wurde im hiesigen Laboratorium vor einigen Jahren aus Ceylon-Zimmtöl von dieser Säure etwas mehr erhalten.

Eine der obigen, von Eugenol gänzlich befreite, bei 97° unter 5 Mm. Druck siedende Fraction gab bei der Untersuchung nach Zeisel eine deutliche Methoxylreaction. Wir zogen daraus den Schluss, dass in der Fraction vielleicht Eugenolmethyläther vorhanden war. Jedoch gelang es nicht, den näheren Nachweis durch Oxydation zu Veratrumsäure zu führen.

Um zu sehen, ob ausser Linalool noch andere Alkohole in dem Oele vorkommen, z. B. Zimmtalkohol oder Benzylalkohol und seine Homologen, wurden einige Fractionen mit Phtalsäureanhydrid auf dem Wasserbade einige Stunden lang erwärmt und das Reactionsgemisch mit Sodalösung aufgenommen. In der ausgeätherten Salzlösung war kein phtalsaures Natron nachweisbar, denn beim Kochen mit Aetzkali fand eine Abscheidung von Alkoholen nicht statt.

Aus dem Mitgetheilten ergiebt sich also, dass jetzt ausser Zimmtaldehyd noch folgende chemische Verbindungen im Ceylon-Zimmtöl mit Bestimmtheit nachgewiesen sind.

1. Methylamylketon,
2. Pinen,
3. Phellandren,
4. Cymol,
5. Benzaldehyd,
6. Linalool,
7. Caryophyllen,
8. Cuminaldehyd,
9. Eugenol.

Als sicher kann ferner das Vorkommen eines höheren Aldehyds der Fettreihe (Nonylaldehyd) gelten.

0,165 Grm. des daraus dargestellten Silbersalzes hinterliessen beim Glühen 0,090 Grm. Ag = 54,55 %.

Isobuttersaures Silber enthält Ag = 55,38 %.

Auch das Vorkommen von Linalool wurde schon damals beobachtet.

Ausserdem sind Furfurol, Hydrozimmtaldehyd und Isobuttersäure in Esterform (vielleicht an Linalool gebunden) als Bestandtheile des Oeles wahrscheinlich gemacht.

Für letztere Verbindungen einen ganz befriedigenden Nachweis zu erbringen, wird vielleicht nur bei Verarbeitung noch grösserer Oelmengen möglich sein. Was die quantitative Vertheilung der ermittelten Stoffe anbetrifft, so scheinen nach dem Ergebniss der fractionirten Destillation im Ceylon-Zimmtöl neben Zimmtaldehyd, Phellandren, Caryophyllen, Linalool, Pinen und Cymol die Hauptbestandtheile zu sein, alle anderen sind nur in geringer Menge vorhanden, aber nicht minder wichtig für das Aroma des Oeles. Ausser den hier genannten, kommen aber noch andere sehr charakteristische Körper in dem Oele vor, welcher wir bis jetzt noch nicht habhaft werden konnten; wir beabsichtigen daher die Untersuchung mit neuem Material weiter fortzusetzen.

Miltitz bei Leipzig, 3. Mai 1902.

Eine neue Fällungs- und Trennungsmethode für Thorerde;

von

A. Kolb.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut von W. Staedel, Technische Hochschule zu Darmstadt.)

Die Verarbeitung der Monazitsande, die heute wohl ausschliesslich das Material zur Darstellung der Thorerde abgeben, wird durchweg so geleitet, dass hierbei rohes Thorsulfat erhalten wird. Diesem technischen Produkt haften, abgesehen von geringen Mengen von Eisenoxyd und Phosphorsäure, nur die sogenannten seltenen Erden als Verunreinigung an, deren völlige Entfernung aber für die Darstellung des Thornitrates, wie es von der Glühlichtindustrie gefordert wird, erst noch vorgenommen werden muss. Die Methoden, die hierzu vorgeschlagen worden sind, und von denen einige sich auch in der Praxis bewährt haben, sind sehr zahlreich, aber keineswegs sehr leicht durchführbar, da eben die begleitenden Erden in ihrem chemischen Charakter dem Thor sehr ähnlich sind. Nur in ihren basischen Eigenschaften sind diese Erden dem Thor meist überlegen. Gelänge es nun, eine Substanz aufzufinden, deren basischer Charakter den des Thoroxydes übertrifft und andererseits den der anderen Ceriterden nicht erreicht, so könnte damit eine rasche Trennung des Thoroxydes von den Cerit- und Ytteroxyden bewirkt werden. Eine solche Eigenschaft war in erster Linie von einer der organischen Basen zu erwarten. In dieser Hinsicht habe ich nun eine Anzahl dieser Körper geprüft und dabei gefunden, dass sich für den gedachten Zweck, d. h. für die Trennung der Thorerde von den Cerit- und Yttererden, das Anilin am besten eignet. Die Chloride oder Nitrate der genannten Erden, wie Cer-, Lanthan-, Didym-, Yttrium- und Erbiumchlorid bezw. -nitrat, werden nämlich durch Anilin aus ihren wässrigen Lösungen nicht gefällt, während Thorerde völlig abgeschieden wird.

In seinem chemischen Verhalten steht dem Thoroxyd bekanntlich das Zirkonoxyd sehr nahe, nur ist der basische Charakter des Thoroxydes stärker ausgeprägt, als beim Zirkonoxyd, wie das ja auch in der Stellung des Thors im periodischen System zum Ausdruck kommt. Es war deshalb anzunehmen, dass Anilin das Zirkonoxyd ebenfalls ausfällen würde, was der Versuch thatsächlich bestätigte. Die Trennung dieser beiden Substanzen kann indessen, wenn nöthig, sehr leicht mit Dimethylanilin vorgenommen werden.

Für die Versuche verwendete ich zunächst wässrige Lösungen von Anilin; aber die Flüssigkeitsmengen, mit denen man dann operiren muss, sind sehr gross, und ferner geht die Fällung sehr langsam vor sich. Mit bedeutend besserem Resultate fälle ich jetzt die Salzlösung direct mit Anilin. Man erhält alsdann Thorhydroxyd in Form eines gallertartigen Niederschlages, der bei Anwendung eines reinen, frisch destillirten Anilins farblos ist, aber meist bei längerem Stehen an der Luft eine violett-röthliche Farbe annimmt. Diese nachträglich eintretende Färbung des Niederschlages ist auf eine Oxydation des Anilins, welche durch die Anwesenheit des Thoroxydes, offenbar als Contactsubstanz, sehr begünstigt wird, zurückzuführen. Der gebildete Farbstoff wird vom Thoroxyd fixirt, das bekanntlich ebenso wie die anderen Oxyde der Erden als Beize für die Alizarinfarbstoffe verwendet werden kann.

Man weiss auch, dass die Anwesenheit von Neutralsalzen die Ausfällung eines colloïden Niederschlages sehr günstig beeinflusst. Die Beachtung dieser Regel hatte bei meinen Versuchen einen doppelten Erfolg, da einmal die zur Fällung nöthige Menge von Anilin verkleinert werden konnte und das andere Mal der Niederschlag sich in einer flockigen, besser filtrirbaren Form abschied. Die angestellten Versuche wurden zunächst mit Lösungen von reinem Thornitrat, sodann mit Mischungen von Thor- und Cernitratlösungen und schliesslich mit technischem Thorsulfat vorgenommen.

Die Fällung des Thorhydroxydes aus einer reinen Thornitratlösung nehme ich nun in folgender Weise vor: die verdünnte, mit wenig verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure versetzte Lösung von Thornitrat wird mit Ammoniak so weit als möglich neutralisirt und zum Kochen erhitzt. In die heisse

Lösung lässt man alsdann so lange tropfenweise und unter gutem Umschütteln Anilin einlaufen, bis in der Flüssigkeit eine deutliche Trübung eintritt, worauf alsbald die Abscheidung des Thorhydroxydes stattfindet, insbesondere wenn man umschüttelt und noch eine kurze Zeit weiter erhitzt. Es hat sich als zweckmässig herausgestellt, keinen zu grossen Ueberschuss von Anilin zu verwenden und weiterhin die warme, den Niederschlag enthaltende Flüssigkeit mit warmem Wasser nochmals zu verdünnen und dann zum Absitzen des Niederschlages an einen warmen Ort bei Seite zu stellen. Der Niederschlag wird durch Decantiren mit 50° warmem Wasser gewaschen. Gegen das Ende des Auswaschens hin kommt es zuweilen vor, dass die so unerwünschten Pseudolösungen auftreten, was man aber durch Zusatz einiger Tropfen Anilin zum Waschwasser vermeiden kann. Die Filtrate gaben bei richtig geleiteter Operation weder mit Ammoniak, noch mit Oxalsäure einen Niederschlag, wodurch also die völlige Fällung des Thoroxydes bestätigt wurde. Behufs quantitativer Bestimmung wird der gewaschene Niederschlag getrocknet, geglüht und schliesslich gewogen. Die geringe Menge des Farbstoffes, welche dem Thoroxyd anhaftet, wird dadurch zerstört, und der Glührückstand ist vollkommen weiss. Zur Fällung von 0,2 Grm. Thornitrat, welche in 50 Ccm. Wasser gelöst waren, wurde verbraucht:

a) ohne Zusatz von Salzsäure und Neutralisation 1,5 Ccm. Anilin.

b) unter Zusatz von 5 Ccm. verdünnter Salzsäure und Neutralisation derselben mit Ammoniak 0,4 Ccm. Anilin.

Bei derselben Menge Nitrat, welche in 100 Ccm. Wasser gelöst waren, wurden verbraucht:

a) ohne Zusatz von Chlorwasserstoff 4,5 Ccm. Anilin.

b) unter Zusatz von 5 Ccm. Chlorwasserstoff 1,8 Ccm. Anilin.

Vielfach beobachtete ich auch, dass das getrocknete und geglühte Thoroxyd, besonders wenn es mit Ammoniak gefällt und nach dem Trocknen zu grösseren Partikeln zusammengeballt war, eine schwach meergrüne Farbe hatte, was indessen bei der directen Zersetzung des Nitrates durch Glühen nie zu constatiren war.

Analytische Resultate.

10 Ccm. einer Thorlösung I wurden mit 50 Ccm. Wasser verdünnt und lieferten:

1. Bei der Fällung mit Oxalsäure 0,0946 Grm. = 47,3 % ThO_2.
2. Bei der Fällung mit Ammoniak 0,0954 Grm. = 47,7 % ThO_2.
3. Bei der Fällung mit Anilin 0,0948 Grm. = 47,4 % ThO_2.

---

50 Ccm. einer Thorlösung II wurden mit 50 Ccm. H_2O sowie 2 Ccm. verdünnter Salpetersäure versetzt und lieferten nach der Neutralisation mit Ammoniak:

Bei der Fällung mittelst Ammoniak 0,17938 Grm. = 44,845 % ThO_2.
Bei der Fällung mittelst Anilin 0,17707 Grm. = 44,27 % ThO_2.
Bei der Fällung mittelst Anilin 0,17727 Grm. = 44,31 % ThO_2.

---

25 Ccm. Cernitratlösung lieferten:

Bei der Fällung mit Ammoniak 0,20018 Grm. = 40,036 % CeO_2.

---

50 Ccm. der Thornitratlösung II wurden nun mit 25 Ccm. der Cernitratlösung, 50 Ccm. Wasser und 2 Ccm. verdünnter Salpetersäure gemischt, alsdann nach der Neutralisation mit Ammoniak in obiger Weise durch Anilin gefällt. Im Filtrat wurde mit Ammoniak das Ceroxyd abgeschieden. Es wurden erhalten:

Bei der Fällung mit Anilin 0,17867 Grm. = 44,67 % ThO_2.
Bei der Fällung des Ceroxydes mit Ammoniak 0,19947 Grm. = 39,894 % CeO_2.

---

25 Ccm. einer Thorlösung III lieferten beim Eindampfen und Glühen des Rückstandes 0,0418 Grm. = 46,87 % ThO_2.

50 Ccm. dieser Lösung gaben:

Bei der Fällung mit Ammoniak 0,0830 Grm. = 46,53 % ThO_2.
Bei der Fällung mit Ammoniak 0,0823 Grm. = 46,14 % ThO_2.
Bei der Fällung mit Anilin 0,0835 Grm. = 46,81 % ThO_2.
Bei der Fällung mit Anilin 0,0838 Grm. = 46,98 % ThO_2.

50 Ccm. dieser Lösung, mit 2 Ccm. verdünnter Salpetersäure versetzt und mit Ammoniak neutralisirt gaben:

Bei der Fällung mit Ammoniak 0,0838 Grm. = 46,98 % ThO_2.
Bei der Fällung mit Ammoniak 0,0847 Grm. = 47,49 % ThO_2.
Bei der Fällung mit Anilin 0,0837 Grm. = 46,92 % ThO_2.
Bei der Fällung mit Anilin 0,0837 Grm. = 46,92 % ThO_2.

Nach diesen Resultaten habe ich auch die Abscheidung des Thors in etwas grösseren Mengen versucht, und habe mir für diesen Zweck zunächst aus dem technischen Thorsulfat durch Fällen mit Ammoniak das Hydroxyd und durch Lösen desselben in Salzsäure das Chlorid hergestellt. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung des letzteren wurde alsdann mit Anilin gefällt. Beim Zutropfen des Anilins traten verschiedene Färbungen auf, und der erhaltene Niederschlag war meist farbig. Beim Glühen des letzteren blieb ein brauner Rückstand, so dass dieses Verfahren für die Anwendung auf technisches Thorsulfat wenig verlockend erschien. Diese Erscheinungen waren jedoch durch einen Gehalt von Eisenoxyd und Cerdioxyd in der Lösung veranlasst worden. Denn einerseits oxydirt eine Cerisalzlösung das Anilin sehr rasch, und andererseits werden auch Eisenoxydsalze durch Anilin gefällt. Versetzt man aber eine warme, oxydfreie Ferrosalzlösung mit Anilin, so bleibt die Flüssigkeit klar, nach kurzer Zeit jedoch trübt sie sich, und es scheiden sich die bekannten braunen Flocken von Eisenhydroxyd ab. Nachdem auf diese Weise die Ursachen dieser Nebenerscheinungen erkannt waren, konnten dieselben auch vermieden werden und zwar einfach dadurch, dass vor der Fällung mit Anilin eventuell vorhandenes Eisenoxyd oder Cerdioxyd mittels schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff reducirt wurde. Unter Einhaltung dieser Bedingungen erhielt ich Thorhydroxyd als weissen Niederschlag, der nun auch einen weissen Glührückstand ergab. Wenn indessen die Mengen von Cer- nnd Yttererden sowie Eisenoxydul im Vergleich zur Thorerde sehr grosse sind, dann reisst das Thoroxyd doch etwas der genannten Substanzen mit, und es empfiehlt sich deshalb, eine zweite Fällung mit Anilin vorzunehmen. Bei diesen, in grösserem Maassstabe betriebenen Versuchen ist es unvermeidlich, dass ein kleiner Theil des Anilins beim Kochen der Flüssigkeit in dem Arbeitsraum verdampft, dem man indessen durch Verbindung des Kolbens mit einer Rücklaufvorrichtung vorbeugen kann. Behufs Umwandlung des auf diese Weise erhaltenen Thorhydroxyds in Thornitrat habe ich dasselbe in concentrirter Salpetersäure gelöst und erhitzt, wodurch die geringe Menge des fixirten Farbstoffes offenbar zu Pikrinsäure oxydirt wird. Man kann

nun entweder eindampfen zur Krystallisation, oder besser die Lösung mit Ammoniak fällen und den entstandenen Niederschlag von reiner Thorerde nach genügendem Auswaschen wieder in Salpetersäure lösen. Im ersteren Fall ist die rückständige Krystallmasse allerdings durch etwas Pikrinsäure gelb gefärbt, liefert aber einen vollkommen weissen Glührückstand. Das auf die zweite Art erhaltene Thornitrat war farblos und gab mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd einen vollkommen weissen Niederschlag.

Zur Trennung des Thors mit Anilin eignet sich am besten die Lösung des Chlorides oder Nitrates, da bei Verwendung des Sulfates Schwierigkeiten auftreten, die darin bestehen, dass zur Fällung des Thors aus der salzsauren Lösung des Sulfates grosse Mengen von Anilin erforderlich sind, und dass weiterhin die völlige Entfernung der Schwefelsäure sehr viel Zeit erfordert. Durch vorausgehende Fällung des Sulfates mit Ammoniak, Auswaschen des Niederschlages bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction und darauffolgendes Lösen in Salzsäure werden diese Schwierigkeiten aber rasch und leicht überwunden.

Die sämmtlichen Mutterlaugen können vereinigt werden, um daraus nach Zusatz von Natronlauge das Anilin mit Wasserdampf wieder abzudestilliren. Weitere Versuche in dieser Richtung werden z. Z. noch unternommen.

Das chemische Verhalten des auf aluminothermischem Wege dargestellten Chroms gegen Chlorwasserstoffsäure;

von

Theodor Döring.

Ehe durch das Goldschmidt'sche Verfahren die Schwierigkeit der Darstellung metallischen Chroms in so überraschend eleganter Weise überwunden wurde, war dem Chemiker dieser Grundstoff meist nur in derjenigen Beschaffenheit zugänglich, in welcher er abgeschieden wurde durch Reduction von Chromoxyd mit Kohle in stärkster Weissgluth, oder durch Reduction von Chromchlorid mit Natrium oder Zink in hoher Temperatur, oder durch Erhitzen von Chromamalgam bei Luftabschluss.

Das je nach der Darstellungsweise wesentlich verschiedene chemische Verhalten derartigen Chroms deutet mit ziemlicher Sicherheit auf eine recht mangelhafte Reinheit des nach den angegebenen Methoden gewonnenen Produkts. Dem gegenüber ist das auf aluminothermischem Wege erzeugte Chrom, — wenngleich Verunreinigungen durch kleine Mengen von Silicium und Eisen und geringere von Mangan, Schwefel und Phosphor nicht ganz zu vermeiden sind, da dieselben auch im reinsten Handelsaluminium vorkommen [1]), — ein regulinisches, homogenes, ungleich reineres und vor allem kohlenstofffreies Metall. Aus diesem Grunde dürfte es eine nicht undankbare Aufgabe der chemischen Forschung sein, auch das Goldschmidt'sche Chrom eingehend auf sein Verhalten zu prüfen, welches, vornehmlich in elektrochemischer Hinsicht, durch die umfänglichen Arbeiten von W. Hittorf [2]),

---

[1]) Privatmittheilung von Hrn. Dr. H. Goldschmidt.

[2]) Ueber das elektromotorische Verhalten des Chroms, Z. f. phys. Ch. **25**, 729 (1898) u. **30**, 481 (1899).

W. Ostwald[1]) und E. Brauer[2]) eine so interessante Beleuchtung erfahren hat.

Bereits das Verhalten dieses Chroms gegen verschiedene Säuren giebt, schon vom rein chemischen Standpunkte aus betrachtet, zu mannigfachen, bisher nahezu unbekannt gebliebenen Beobachtungen Anlass, die recht wohl einer gründlichen Untersuchung werth erscheinen.

Es sei mir gestattet, in der vorliegenden Abhandlung auf einige beachtenswerthe, bei der Einwirkung von Salzsäure auf Goldschmidt'sches Chrom zu Tage tretende Erscheinungen näher einzugehen. Ueber das diesbezügliche Verhalten der anderen Säuren sind Untersuchungen im Gange, deren Ergebnisse ich später mitzutheilen gedenke.

Ia. Allgemeines über das Ausgangsmaterial.

Das zur Untersuchung verwandte Chrom entstammte einem grösseren Block, welcher dem chemischen Laboratorium der Kgl. Sächs. Bergakademie zu Freiberg von Herrn Dr. H. Goldschmidt in Essen a. d. Ruhr im Juni 1900 als möglichst reines Produkt übersandt worden war und aus etwa 98% Chrom, wenig Schwefel, Mangan und Phosphor und einigen Zehntelprocenten Silicium bestehen sollte.

Ausser diesem, fernerhin mit Chrom I bezeichnetem Metall, welches sich bei der qualitativen Prüfung als etwas arsenhaltig erwies, stand mir noch eine Probe völlig arsenfreien Chroms zur Verfügung, für deren gütige Ueberlassung (im März 1902) ich ebenfalls Hrn. Dr. Goldschmidt zu grossem Danke verpflichtet bin.

Da die Menge dieses arsenfreien, in der Folge kurzweg Chrom II genannten Metalles indessen nicht sehr beträchtlich war, und der Arsengehalt des anderen Chroms zu gering erschien, um sein chemisches Verhalten wesentlich zu beeinflussen, gelangte zu den Versuchen vorwiegend letzteres zur

---

[1]) Periodische Erscheinungen bei der Auflösung des Chroms in Säuren, Abh. d. math.-phys. Classe d. K. S. Ges. d. Wiss. XXV, Nr. 4, S. 221; XXVI, Nr. 2, S. 27.

[2]) Ueber das elektrische Verhalten des Chroms bei der Auflösung in Säuren, Z. f. phys. Ch. 38, 441.

Anwendung, und das Chrom II diente nur ab und zu zur Ausführung von Controllversuchen.

Endlich war mir noch eine hinreichende Quantität von Chrommetall zugänglich, welches Herr Dr. Goldschmidt kurze Zeit nach Erfindung seines Verfahrens hergestellt und dem hiesigen Laboratorium im Jahre 1898 zugesandt hatte. Wie von vornherein erwartet werden konnte und auch auf analytischem Wege bestätigt wurde, stand dieses weiterhin mit Chrom III bezeichnete Produkt hinsichtlich seiner Reinheit bedeutend hinter den vorerwähnten Metallproben zurück und kam deshalb als Ausgangsmaterial für die beabsichtigte Untersuchung nicht in Frage. Trotzdem wurde dasselbe der Vollständigkeit wegen und in Anbetracht dessen, dass W. Hittorf und W. Ostwald bei ihren Arbeiten[1]) vielleicht auf ein Chrom ähnlicher Zusammensetzung angewiesen waren, ebenfalls einer quantitativen Analyse unterworfen, um durch beiläufige, vergleichende Versuche einen etwaigen Einfluss der Verunreinigungen des Metalls auf sein Verhalten gegen Säuren feststellen zu können.

Jede der drei Chromproben wurde zunächst sorgfältig von anhängenden Schlackentheilchen und der Gusshaut befreit und dann zu etwa pfefferkorngrossen Stückchen zerstossen. Das Metall war in allen Fällen deutlich krystallin, anscheinend völlig homogen, hart und spröde und besass zinnweisse bis silberweisse Farbe und ziemlich hohen Glanz. Das spec. Gew.[2]) betrug (reducirt) im Mittel für

Chrom I:	Chrom II:	Chrom III:
7,088	7,088	6,782.

1b. Analyse des Ausgangsmaterials.

Auf Grund des qualitativen Befundes enthielten alle Proben, ausser den bereits erwähnten Verunreinigungen, noch sehr wenig Aluminium, eine erhebliche Menge Eisen, sowie etwas unreducirtes Chromoxyd. Letzteres liess sich in dem bei längerer Behandlung des Metalls mit heisser, verdünnter

[1]) Vgl. Seite 65 und 66.

[2]) H. Moissan bestimmte die Dichte des von ihm durch Reduction von Chromoxyd mit Kohlenstoff im elektrischen Ofen dargestellten reinen Chroms zu 6,92 bei 20°.

Salzsäure hinterbliebenen und getrockneten, weisslichen Rückstande mit Hülfe des Mikroskops aufs Deutlichste erkennen; eingebettet in einer grösseren Menge äusserst zart vertheilter Kieselsäure befanden sich zahlreiche, dunkelgrüne, rundkörnige Partikel, die durch verdünnte Fluorwasserstoffsäure leicht isolirt werden konnten und nachgewiesenermaassen aus Chromoxyd bestanden.

Der zur quantitativen Bestimmung der genannten Beimengungen eingeschlagene Weg war der folgende:

Etwa 10 Grm. des Chroms wurden mit Königswasser in geringem Ueberschuss anfangs bei Zimmertemperatur, später längere Zeit in der Wärme behandelt. Die Lösung mitsammt dem verbliebenen, minimalen Rückstand ward wiederholt mit Chlorwasserstoffsäure eingedampft, und die resultirende, teigige Masse, — zur staubigen Trockne war dieselbe trotz Zusatzes von Chlorkalium nicht zu bringen, — unter stetem Umrühren hinreichend lange auf 120° erhitzt, um die völlige Abscheidung der Kieselsäure herbeizuführen. Der abfiltrirte, aus viel Kieselsäure mit wenig Chromoxyd bestehende Rückstand wurde mit einem Gemisch aus Soda, Pottasche und etwas Salpeter aufgeschlossen, worauf aus der Schmelze die Kieselsäure nach dem bekannten Verfahren abgeschieden und zur Wägung gebracht, das ablaufende Filtrat aber mit der salzsauren Hauptlösung vereinigt wurde.

In dieser Lösung ward nun zunächst der in Form von Schwefelsäure vorhandene Schwefelgehalt des Chroms in üblicher Weise ermittelt, wobei der erhaltene Baryumsulfatniederschlag vor der Wägung einem Reinigungsprocess durch Aufschliessen und nochmalige Fällung unterzogen wurde.

Nach Entfernung des überschüssig zugesetzten Baryumchlorids durch Schwefelsäure wurde die Lösung zur Abscheidung des Arsens, dessen Bestimmung auf später angegebenem Wege und in einer besonderen Substanzmenge erfolgte, mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann nach Abfiltration des geringfügigen Niederschlags bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruches gelinde erwärmt.

Nunmehr ward eine Lösung von Natriumcarbonat in der theoretisch erforderlichen Menge hinzugefügt und in die erwärmte Suspension reines Chlor bis zur völligen Sättigung eingeleitet.

Die resultirende, tiefgelbe Lösung, in welcher sich nahezu alles Chrom als Natriumchromat befand, wurde durch Filtration von dem Rückstand getrennt, welcher oberflächlich ausgewaschen und in möglichst wenig Salzsäure aufgelöst wurde. Zur Beseitigung der in dieser Lösung noch vorhandenen Antheile des Chroms wurde dieselbe wiederum nach Zusatz überschüssigen Natriumcarbonats mit Chlorgas behandelt, worauf der abfiltrirte, chromfreie Rückstand mit den wenigen Flocken vereinigt ward, welche aus den chromathaltigen und vom absorbirten Chlor befreiten Filtraten abgeschieden wurden durch Erhitzen mit wenig Alkohol in alkalischer Lösung (zur Reduction etwa gebildeten übermangansauren Salzes) und darauf folgendes Erwärmen mit Chlorammonium (zwecks Fällung der in der Lösung verbliebenen geringen Mengen von Aluminium).

In der salzsauren Lösung des Niederschlags erfolgte dann in der üblichen, hier nicht näher zu erörternden Weise die Abscheidung des später als Mangansulfür zur Wägung gebrachten Mangans vom Eisen, Aluminium und der Phosphorsäure, sowie die Trennung und Bestimmung der letztgenannten Körper.

Bei der Analyse des Chroms I wurde zur Controlle behufs directer Bestimmung des Gesammtchromgehaltes eine kleinere Menge des Metalles in Königswasser gelöst und diese Lösung zusammen mit dem durch Schmelzen mit Soda und Salpeter aufgeschlossenen Rückstande zur Abscheidung der Kieselsäure wiederholt mit Salzsäure eingedampft. Nach Abfiltration wurde dann das Chrom durch die oben beschriebene Ueberführung in Natriumchromat völlig von den fremden Beimengungen getrennt, nach vorausgegangener Reduction mit Alkohol in salzsaurer Lösung mit Ammoniakflüssigkeit gefällt und als Chromoxyd gewogen.

Die Menge des im Chrom eventuell vorhandenen Arsens wurde in der Weise bestimmt, dass das aus 5 Grm. oder 10 Grm. des Metalles durch verdünnte Salzsäure entwickelte, Arsenwasserstoff enthaltende Wasserstoffgas durch vier Volhard-Fresenius'sche Vorlagen hindurchgeleitet wurde, von denen die erste behufs Waschung des Gases mit Wasser, die zweite mit salpetersaurer, die dritte mit neutraler und die vierte mit ammoniakalischer Silbernitratlösung beschickt war.

Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde $^1/_2$ Stunde lang ein kräftiger Luftstrom durch den ganzen Apparat hindurchgesogen. Der vereinigte Flüssigkeitsinhalt der drei letzten Vorlagen, welcher bei weitem die Hauptmenge des Arsens enthielt, wurde nach Zusatz von Salpetersäure nahezu zur Trockne eingedampft und dann in verdünntem Zustande zur Abscheidung des Silbers mit Salzsäure versetzt, worauf das vom Chlorsilber ablaufende Filtrat — es werde mit a bezeichnet — gehörig eingeengt wurde. Das in der ersten Vorlage befindliche Wasser ward mit der beim Auflösen des Chroms hinterbliebenen Flüssigkeit zusammen mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt; der entstandene, ganz geringfügige Niederschlag, welchem natürlich auch der in Salzsäure unlösliche Rückstand beigemengt war, wurde mit etwas Ammoniak und gelbem Schwefelammonium digerirt. Das aus dieser Lösung durch Zugabe von Salzsäure gefällte Arsensulfid ward mit concentrirter Salpetersäure oxydirt und das hierbei resultirende Filtrat b nach vorherigem Verdampfen der freien Säure der früher erhaltenen Lösung a hinzugefügt. Die concentrirte, stark ammoniakalische Flüssigkeit wurde schliesslich mit Magnesiumsolution versetzt, worauf das Arsen als Magnesiumpyroarseniat zur Wägung gelangte.

Zur Bestimmung des mechanisch beigemengten Chromoxyds wurde der bei längerer Behandlung des Metalles mit heisser Salzsäure verbliebene Rückstand nach dem Auswaschen und Trocknen durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen. In der erhaltenen Lösung wurde dann das Chrom abgeschieden und als Chromoxyd zur Wägung gebracht.

Die nach dem vorstehend erläuterten Gange vorgenommene Analyse der drei Proben des metallischen Chroms führte zu folgenden Ergebnissen:

1. Bestimmung des Gehaltes an Silicium, Schwefel, Mangan, Eisen, Aluminium und Phosphor.

Angewandt:

10,2776 Grm. Chrom I. 10,0750 Grm. Chrom II. 9,8072 Grm. Chrom III.

a) Silicium.

Erhalten:	0,1591	Grm.	SiO_2	Gefunden:	0,73	%	Silicium
„	0,1488	„	„	„	0,69	„	„
„	0,0743	„	„	„	0,36	„	„

b) Schwefel.

Erhalten:	0,2380 Grm.	$BaSO_4$	Gefunden:	0,32 %	Schwefel
„	0,0228 „	„	„	0,03 „	„
„	1,8512 „	„	„	2,59 „	„

c) Mangan.

Erhalten:	0,0041 Grm.	MnS	Gefunden:	0,03 %	Mangan
„	0,0225 „	„	„	0,14 „	„
„	0,0050 „	„	„	0,03 „	„

d) Eisen, Aluminium und Phosphor.

Erhalten:

0,2363 Grm. $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5$	0,1687 Grm. $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5$	0,3082 Grm. $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5$
0,2027 Grm. Fe_2O_3	0,1440 Grm. Fe_2O_3	0,2665 Grm. Fe_2O_3
0,0030 „ $Mg_2P_2O_7$	0,0023 „ $Mg_2P_2O_7$	0,0046 „ $Mg_2P_2O_7$

Gefunden:

1,38 % Eisen	0,16 % Aluminium	0,01 % Phosphor
1,00 „ „	0,12 „ „	0,01 „ „
1,90 „ „	0,21 „ „	0,01 „ „

2. Bestimmung des Gesammtchromgehaltes.

Angewandt:

0,2814 Grm. Chrom I	———	———

Erhalten:

0,4008 Grm. Cr_2O_3	———	———

3. Bestimmung des Gehaltes an Arsen.

Angewandt:

5,0982 Grm. Chrom I	———	9,9539 Grm. Chrom III

Erhalten:

0,0120 Grm. $Mg_2As_2O_7$	———	0,0053 Grm. $Mg_2As_2O_7$

Gefunden:

0,11 % Arsen	———	0,03 % Arsen.

4. Bestimmung des Gehaltes an mechanisch beigemengtem Chromoxyd.

Angewandt:

9,7767 Grm. Chrom I	10,3566 Grm. Chrom II	9,9539 Grm. Chrom III

Erhalten:

0,0148 Grm. Cr_2O_3	0,0062 Grm. Cr_2O_3	0,1196 Grm. Cr_2O_3

Gefunden:

0,15 % Chromoxyd	0,06 % Chromoxyd	1,20 % Chromoxyd.

Zusammenstellung der Ergebnisse.

Chrom I	Chrom II	Chrom III
97,41 % Cr	97,95 % Cr	93,67 % Cr
1,38 „ Fe	1,00 „ Fe	1,90 „ Fe
0,16 „ Al	0,12 „ Al	0,21 „ Al
0,03 „ Mn	0,14 „ Mn	0,03 „ Mn
0,73 „ Si	0,69 „ Si	0,36 „ Si
0,32 „ S	0,03 „ S	2,59 „ S
0,11 „ As	— „ As	0,03 „ As
0,01 „ P	0,01 „ P	0,01 „ P
0,15 „ Cr_2O_3	0,06 „ Cr_2O_3	1,20 „ Cr_2O_3.

II. Qualitative Untersuchung der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Chrom.

Eine grössere Menge jeder der drei Chromsorten wurde nunmehr im Stahlmörser zu feinen Splitterchen zerstossen, welche zur Vorsicht mit dem Magneten nach etwa beim Zerkleinerungsprocess dazwischen gerathenen Eisenstäubchen durchsucht wurden.

Es sei hier ein für allemal bemerkt, dass die das Ausgangsmaterial für die folgenden Untersuchungen bildenden Metallpulver eine derartige Korngrösse besassen, dass sie ein Sieb mit 204 Maschen pro 1 Qcm. noch passirten, auf einem solchen mit 330 Maschen pro 1 Qcm. aber zurückblieben.

Bei der Behandlung mit überschüssiger Salzsäure verschiedenster Concentration (zur Anwendung gelangten Säuren mit 6 %, 8 %, 12 %, 16 %, 24 % und 38 % Gehalt an Chlorwasserstoff) löste sich das Chrom schon bei Zimmertemperatur unter lebhafter Wasserstoffentwicklung auf, und es hinterblieb nur jener minimale, schaumartige, grünlich-weisse Rückstand, dessen bereits früher Erwähnung gethan wurde. In Folge der Verunreinigungen des Chroms war dem entbundenen Wasserstoff selbstverständlich in jedem Falle Silicium- und Schwefelwasserstoff, bei Anwendung des arsenhaltigen Chroms auch Arsenwasserstoff in deutlich nachweisbarer Quantität beigemengt.

Die Stärke des Angriffs, welchen die Säure auf das Metall ausübte, war natürlich in erster Linie von der Concentration derselben und der Temperatur abhängig. Sie

variirte aber auch wesentlich, wenn ein und dieselbe Säure unter gleichen Bedingungen auf die verschiedenen Proben des Chroms[1]) einwirkte, und zwar erwies sich, wie dies bekannter Maassen auch viele andere Metalle thun, das reinere Chrom I und Chrom II bedeutend widerstandsfähiger gegen Salzsäure als das unreinere Chrom III.[2]) So begann die Gasentwicklung bei Einwirkung von kalter

2 proc. Salzsäure auf:	6 proc. Salzsäure auf:	8 proc. Salzsäure auf:
Chrom I noch nicht	Chrom I nach 28 Min.	Chrom I nach 11 Min.
Chrom II nach 24 St.	Chrom II nach 40 Min.	Chrom II nach 13 Min.
Chrom III nach 7 Min.	Chrom III nach 3½ Min.	Chrom III nach ¾ Min.

Befremdlich war es, dass bei der Auflösung des Chroms in Salzsäure, welche sich in Analogie mit dem Verhalten des diesem Metalle nahestehenden Eisens wohl nur im Sinne der Formelgleichung

$$Cr + 2HCl = CrCl_2 + H_2$$

vollziehen dürfte, bei Zimmertemperatur stets eine Flüssigkeit von smaragdgrüner, nicht aber von blauer Farbe entstand, wie W. Hittorf[3]) und Andere angeben, und wie dies ja auch einer Chromchlorürlösung entsprechen würde.

Da die Vermuthung nahe lag, dass durch den Sauerstoff der im Reagensglase befindlichen Luft das anfänglich gebildete Chromchlorür in grünes Oxychlorid übergeführt worden war[4]), wurde das Chrom bei gewöhnlicher Temperatur einmal im luftleeren Raum, ein anderes Mal in einer Kohlensäureatmo-

[1]) Die zu einer diesbezüglichen Prüfung verwandten Mengen der verschiedenen, alle in gleich feiner Vertheilung vorliegenden Chromproben wurden vorher 48 Stunden lang mit einer Lösung von Jod in Jodkalium (vgl. W. Ostwald, Abh. XXV, Nr. 4, S. 227) in Berührung gelassen, um denselben den gleichen Grad von Inactivität zu ertheilen; dann wurden sie vollkommen ausgewaschen und schnell bei Zimmertemperatur getrocknet.

[2]) Vielleicht steht die geringere Widerstandsfähigkeit der arsen- und schwefelreicheren Chromproben gegen Salzsäure im Zusammenhang mit der von E. Brauer (Ztschr. f. phys. Ch. 38, 481 u. 483) beobachteten Thatsache, dass die Auflösungsgeschwindigkeit reinen Chroms durch Zusatz von Schwefelwasserstoff oder Arsentrioxyd zur Salzsäure erheblich gesteigert wird.

[3]) Ztschr. f. phys. Ch. 25, 729.

[4]) Eug. Péligot, Ann. Chim. Phys. [3] 12, 528.

sphäre, ein drittes Mal in einem vorher mit vollkommen luftfreiem Wasserstoff gefüllten Kölbchen mit verdünnter Salzsäure zusammengebracht; aber auch bei diesen Versuchen wurde immer eine grüne, zunächst helle, später mit zunehmender Concentration dunklere Lösung erhalten, welche nach gänzlicher Beendigung der Gasentwicklung keine der das Chromchlorür charakterisirenden Reductionswirkungen auszuüben vermochte.

Etwas anders gestalteten sich die Ergebnisse, wenn die Einwirkung der Salzsäure auf das Chrom bei höherer Temperatur erfolgte. Wurde ein wenig des Metalls im Reagensglase mit etwas verdünnter Salzsäure erwärmt, so entstand unter stürmischer Wasserstoffentwicklung eine blaue, grünstichige Flüssigkeit, und bei Wiederholung des Versuchs in einer Wasserstoffatmosphäre konnte sogar anfänglich die Bildung einer rein himmelblauen Lösung beobachtet werden. Mit dem Fortschreiten des Auflösungsprocesses verwandelte sich aber in beiden Fällen die blaue Farbe mehr und mehr in eine grüne, und nach der Aufzehrung des Metalls hinterblieben wiederum Flüssigkeiten, deren tiefgrüne Färbung auf das Vorhandensein erheblicher Quantitäten von Chromchlorid hindeutete.

Zuvörderst musste nun ermittelt werden, ob das letztere, — so unwahrscheinlich dies war, — als primäres Reactionsprodukt entstand, oder aber durch nebenher erfolgte Processe aus dem zunächst gebildeten Chromchlorür hervorgegangen war.

Sprach schon die bei der Behandlung des Chroms mit heisser Salzsäure in einer Wasserstoffatmosphäre beobachtete vorübergehende Blaufärbung der Lösung für letztere Annahme, so ward deren Richtigkeit insbesondere durch folgenden Versuch bestätigt.

Wurde Chrom mit verdünnter Salzsäure nur so lange erwärmt, bis die Gasentwicklung stürmisch im Gange war, und sodann unverzüglich durch Filtration von der entstandenen dunkelblauen, grünstichigen Lösung getrennt, so liess sich in letzterer eine sehr beträchtliche Menge von Chromchlorür durch die von Eug. Péligot[1]) angegebenen Reactionen nach-

[1]) A. a. O.

weisen. Der Chromchlorürgehalt dieser stark salzsauren Flüssigkeit, welche übrigens weder bei Zimmertemperatur, noch bei mehrstündigem Erhitzen auf ca. 90° nennenswerthe Mengen von Wasserstoff entwickelte, schien selbst nach siebentägiger Aufbewahrung derselben bei Luftabschluss keine erhebliche Verminderung erfahren zu haben.

Wie hieraus hervorging, entstand bei der Einwirkung überschüssiger Salzsäure auf metallisches Chrom zunächst Chromchlorür, welches dann in eine Verbindung des dreiwerthigen Chroms übergeführt wurde. Diese Umwandlung erfolgte auch in einer völlig sauerstofffreien Atmosphäre und musste sich demnach durch eine Zersetzung der Salzsäure oder des Wassers seitens des Chromchlorürs vollziehen; letztere Reaction, welche nothwendigerweise zur Bildung eines Chromoxychlorids führen müsste, würde allerdings im Hinblick auf die im Ueberschuss vorhandene Salzsäure nicht recht plausibel erscheinen. Jedenfalls verliefen diese Processe, — das zeigte schon die bei Luftabschluss ziemlich bedeutende Unveränderlichkeit der im letzten Versuch erhaltenen, salzsauren Chromchlorürlösung, — unter gewöhnlichen Verhältnissen und in nicht zu concentrirten Lösungen mit einer ausserordentlich geringen Geschwindigkeit, angesichts welcher sich die bei der vollständigen Auflösung des Chroms in Salzsäure bei Zimmertemperatur schon in vergleichsweise kurzer Zeit erfolgende Ueberführung erheblicher Mengen von Chlorür in Chlorid schlechterdings nicht erklären liess.

Es erfuhren letzterenfalls diese Zersetzungsvorgänge offenbar eine Beschleunigung, welche ausging von einem während des Lösungsprocesses entstandenen Körper.

Ehe dazu verschritten wurde, auf den Charakter dieser Reactionsbeschleunigung näher einzugehen und durch quantitativ durchgeführte Versuche festzustellen, ob und unter welchen Bedingungen bei der Einwirkung von überschüssiger Salzsäure auf Chrom letzteres seiner ganzen Menge nach oder nur zum Theil in Chromchlorid verwandelt wurde, erschien es wünschenswerth, das bisher wenig erforschte

III. Verhalten reiner Chromchlorürlösungen insbesondere gegen katalytisch wirksame Körper

genau kennen zu lernen.

Wohl ist es durch R. Peters[1]) bekannt, dass beim Einbringen von platinirtem, blankem oder vergoldetem Platin in eine saure Lösung von Chromchlorür die Zersetzung des letzteren eine geringe katalytische Beschleunigung erfährt, und auch in der Abhandlung W. Ostwald's[2]) findet sich die Bemerkung, dass das Chromchlorür in saurer Lösung durch das von G. Bredig hergestellte colloïdale Platin in Chromchlorid übergeführt wird; doch fehlen meines Wissens nicht nur analytische Belege für die Vollständigkeit dieses Umwandlungsprocesses, sondern auch besonders Angaben über das diesbezügliche Verhalten säurefreier Chromchlorürlösungen.

Da die in dieser Richtung unternommenen Versuche manches Interessante boten und einen kleinen Beitrag zur Kenntniss des Chromchlorürs bilden dürften, mag im Folgenden ausführlicher auf dieselben eingegangen werden.

A) Verhalten einer aus wasserfreiem Chromchlorür dargestellten Lösung.

Da es aussichtslos erschien, durch Auflösen von Chrom in Salzsäure in den Besitz einer chloridfreien Lösung von Chromchlorür zu gelangen, wurde zunächst von wasserfreiem Chromchlorür ausgegangen, welches nach dem von Ad. Moberg[3]) und Eug. Péligot[4]) angegebenen Verfahren durch Reduction von violettem, sublimirtem Chromchlorid mit Wasserstoff erhalten wurde.

Die Darstellung dieses Präparates, bei welcher mich Herr Stud. W. Romanoff in dankenswerthester Weise unterstützte, war mit mancherlei experimentellen Schwierigkeiten verknüpft, und es sei hervorgehoben, dass es bei der ausserordentlichen Unbeständigkeit des Chromchlorürs nur durch

---

[1]) Ztschr. f. phys. Ch. **26**, 217 (1898).

[2]) Abh. d. math.-phys. Classe d. K. S. G. d. Wiss. XXV, Nr. 4, S. 241.

[3]) Dies. Journ. **29**, 175 (1843); **43**, 14 (1848); **44**, 322.

[4]) Ann. Chim. Phys. [3] **12**, 528.

Reduction eines reinen, vorher durch Erhitzen im Chlorstrom völlig getrockneten Chromchlorids mit absolut trocknem und sauerstofffreiem Wasserstoff bei nicht sehr hoher Temperatur (etwa 415°) gelang, ein weisses, sich in Wasser mit blauer Farbe lösendes Chromchlorür zu erzeugen.

In Folge geringer, nachgewiesenermaassen bereits im Ausgangsmaterial vorhandener Mengen von Chromoxyd und Siliciumdioxyd, welche natürlich vom Wasserstoff nicht afficirt wurden, war der Gewichtsverlust, welchen das Chromchlorid beim Reductionsprocess erfuhr, gegenüber dem berechneten von 22,37 % um ein Weniges zu niedrig; so betrug derselbe bei Anwendung von

a) 2,2295 Grm. Chromchlorid . . 0,4806 Grm = 21,56 %
b) 2,3010 Grm. Chromchlorid . . 0,5033 Grm. = 21,87 %.

Des Interesses halber wurde die Menge dieser dem violetten Chromchlorid beigemengten Fremdkörper bestimmt. Eine gewogene und in sehr verdünnter Salzsäure suspendirt erhaltene Quantität des sorgfältig getrockneten Chlorids wurde zu diesem Zwecke durch Zugabe einer Spur reinen Chromchlorürs in Lösung übergeführt, worauf der verbleibende Rückstand ausgewaschen und wiederum mit einer schwach salzsauren, etwas Chromchlorür enthaltenden Lösung längere Zeit in Berührung gelassen wurde. Die Menge des durch diese Behandlung völlig vom Chromchlorid befreiten Rückstands belief sich auf 1,26 % des angewandten Chlorids, und zwar bestand derselbe aus 59,50 % Chromoxyd und 40,50 % Siliciumdioxyd.

a) Verhalten der wässerigen Lösung des Chromchlorürs.

Wegen dieser minimalen Verunreinigung des Chromchlorids löste sich das hieraus dargestellte weisse Chromchlorür, welches unmittelbar aus dem zur Reduction angewandten Rohre in ein mit Wasserstoff gefülltes Kölbchen gebracht wurde, beim Zusatze luftfreien, kalten Wassers nicht vollkommen auf, sondern es entstand unter erheblicher Wärmeentwicklung anfangs eine grünliche Suspension, welche sich bei ruhigem Stehen in eine himmelblaue Lösung von Chromchlorür und in einen hellgrünen Niederschlag von der oben ermittelten Zusammensetzung sonderte.

Obwohl bei dieser Auflösung in Wasser keine Gasentwicklung eintrat, und auch das völlige Ausbleiben einer solchen

selbst bei zweitägigem Stehen der blauen Flüssigkeit über dem Rückstande zur Evidenz bewies, dass letzterer das Chromchlorür zu einem sich unter Wasserzersetzung vollziehenden Uebergang in Oxychlorid nicht zu veranlassen vermochte, war es doch wünschenswerth, zu den folgenden Versuchen nur die klare Chromchlorürlösung zu verwenden.

Da eine Abfiltration des ausserordentlich fein vertheilten Sediments auf Schwierigkeiten stiess und auch wegen der eminenten Veränderlichkeit der Lösung unthunlich erschien, wurde folgendermaassen operirt:

Eine grössere Menge des Chromchlorürs wurde in einem hohen Präparatenglas in reinem, luftfreiem, kaltem Wasser gelöst, welches das Gefäss bis zu dem eine einfache Hebervorrichtung tragenden Verschlusspfropfen erfüllte. Nach mehrtägigem Stehen wurden annähernd gleiche Volumina der vollkommen abgeklärten, rein himmelblauen Lösung durch den Druck eines Kipp'schen Wasserstoffapparates in die vorher mit Wasserstoff gefüllten, mit eingeschliffenem Bürettenaufsatz versehenen Kölbchen übergeführt, welch' letztere hierauf unverzüglich mit Bunte'schen Büretten in gasdichte Verbindung gebracht wurden.

Aus den diesbezüglichen Versuchen, zu welchen ungefähr je 40 Ccm. (enthaltend ca. 0,25 Grm. Chromchlorür) angewandt wurden, ging Folgendes hervor:

1. Die wässerige, himmelblaue Lösung des Chromchlorürs zeigte in einer Wasserstoffatmosphäre selbst bei tagelangem Stehen weder eine Farbenwandlung, noch eine Wasserstoffentwicklung, beides Erscheinungen, die bei einer Wasserzersetzung seitens des Chromchlorürs wenigstens andeutungsweise hätten eintreten müssen. Eine derartige chemische Veränderung der Chromchlorürlösung ward auch nicht durch Zugabe von fein vertheiltem, durch Schwefeldioxyd als zartes braunes Pulver gefälltem Gold oder von Platinmohr hervorgerufen.

Beim Zusatze einiger Tropfen saurer Goldchloridlösung, — eine Lösung von Wasserstoffplatinchlorid verhielt sich übrigens ganz analog, — entstand dagegen sofort unter lebhafter Wasserstoffentwicklung eine Fällung metallischen Goldes.

Diese Reaction gab bereits Eug. Péligot[1]) als charakteristisch für Chromchlorürlösungen an, ohne indessen auf den Chemismus der sich dabei vollziehenden Vorgänge einzugehen.

Während nun die Abscheidung des Goldes lediglich ein im Sinne der Gleichung

$$AuCl_3 + 3CrCl_2 = Au + 3CrCl_3$$

verlaufender Reductionsprocess war, konnte die Entwicklung der nicht unerheblichen Menge des Wasserstoffgases wohl nur auf einer durch das in zartester Vertheilung gefällte Edelmetall katalytisch bewirkten Zersetzung des nicht zur Reduction verbrauchten Chromchlorürs beruhen. In Uebereinstimmung mit dieser Auffassung stand die des Oefteren von mir beobachtete Erscheinung, dass bei Anwendung gleicher Raumtheile derselben Chromchlorürlösung der Betrag der Wasserstoffentwicklung um so grösser war, je weniger Goldchloridlösung zugesetzt wurde; ward letztere im Ueberschuss hinzugefügt, so wurde fast die Gesammtmenge des vorhandenen Chromchlorürs zur Abscheidung des Goldes verwandt, und nur ein ganz minimaler Theil desselben ging unter Wasserstoffentbindung in Chromchlorid über.

Der anscheinende Widerspruch zwischen den Thatsachen, dass eine neutrale Chromchlorürlösung durch direct eingebrachtes fein vertheiltes Gold oder Platin keine Veränderung erfuhr, dagegen bei Zugabe von wenig saurer Gold- oder Platinchloridlösung unter Wasserstoffentwicklung zersetzt wurde, fand eine befriedigende Erklärung darin, dass das Verhalten einer sauren Lösung des Chromchlorürs gegen katalytisch wirksame Substanzen wesentlich von dem einer säurefreien Lösung dieser Verbindung abwich.

2. Wenngleich auch die stark mit Salzsäure versetzte, wässerige Chromchlorürlösung bei Luftabschluss stundenlang deutlich blau gefärbt blieb, und eine nennenswerthe Wasserstoffentwicklung während einer 48stündigen Beobachtungszeit weder bei Zimmertemperatur, noch beim Erhitzen bis zum beginnenden Sieden stattfand, liess sich letzterenfalls eine gewisse Neigung zu einer solchen angesichts weniger aufsteigender Gasbläschen nicht verkennen, und auch das nach

[1]) A. a. O.

dem zweitägigen Stehen etwas grünstichig gewordene Blau der Flüssigkeit deutete auf eine, allerdings nur spurenhaft eingetretene, chemische Veränderung hin.

Durch ihr Verhalten gegen saure Auflösungen von Gold- und Platinchlorid unterschied sich die salzsaure Chromchlorürlösung in keiner Weise von der säurefreien. Dagegen wurde erstere[1]) auch durch fein vertheiltes Gold und noch rascher durch Platinmohr unter ziemlich lebhafter Wasserstoffentwicklung in eine dunkel smaragdgrüne, Chromchlorid enthaltende Flüssigkeit verwandelt.

Bei einem diesbezüglichen, quantitativ durchgeführten Versuch (a) enthielt das angewandte Flüssigkeitsvolumen 0,2669 Grm. Chromchlorür.

Zugesetzt wurden 10,0 Ccm. 24 procent. Salzsäure.

Eine bemerkbare freiwillige Wasserstoffentwicklung fand nicht statt. Bei Zugabe von etwas Platinmohr wurden entbunden

(corrig.) 23,2 Ccm. = 0,0021 Grm. Wasserstoff.

Dem stöchiometrischen Verhältniss zwischen den Mengen des angewandten Chromchlorürs und des entwickelten Wasserstoffs zufolge, welches sich zu

$$\frac{0{,}2669}{CrCl_2} : \frac{0{,}0021}{H} = 1{,}05 : 1{,}00$$

berechnete, vollzog sich die Zersetzung des Chromchlorürs in salzsaurer Lösung nach Maassgabe der Gleichung

$$2\,CrCl_2 + 2\,HCl = 2\,CrCl_3 + H_2.$$

Die unter a 2) mitgetheilten Beobachtungen waren um deswillen von besonderem Interesse, weil sie zum Theil in gewissem Widerspruche standen zum

b) Verhalten der durch directe Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf das Chromchlorür erhaltenen Lösung, in welcher die geringe Menge jenes schon im violetten Chromchlorid vorhandenen, äusserst fein vertheilten Rückstandes suspendirt war.

Wurde das durch Reduction gewonnene Chromchlorür in einer Wasserstoffatmosphäre mit 24 procent. Salzsäure zu-

[1]) Eine mit 16 procent. Schwefelsäure versetzte wässerige Lösung von Chromchlorür verhielt sich übrigens ganz ebenso gegen fein vertheiltes Gold und Platin.

sammengebracht[1]), so verwandelten sich zunächst die von der Säure getroffenen Partien des Chlorürs in eine himmelblaue, breiige Masse. Nachdem die völlige Auflösung derselben durch Umschwenken des Gefässes herbeigeführt worden war, resultirte eine durch den verbliebenen Rückstand grasgrün erscheinende Flüssigkeit.

1. War die angewandte Menge des Chlorürs im Verhältniss zum zugesetzten Säurevolumen beträchtlich, so bildete sich alsbald am Boden des Gefässes ein reichliches, krystallines, himmelblau gefärbtes Sediment[2]), und die darüber stehende Suspension sonderte sich bei längerem Stehen in eine blaugrüne Lösung und den bekannten hellgrünen Niederschlag. Letzterer war specifisch leichter als der vorerwähnte blaue, aus welchem fortgesetzt, besonders beim Klopfen an die Gefässwandung, Gasblasen aufstiegen. Im Verlaufe dieser langsam, aber stetig fortschreitenden Gasentwicklung verminderte sich die Menge der krystallinen Verbindung zusehends; ja nach mehreren Stunden war letztere gänzlich verschwunden, und die dunkelgrüne Lösung, welche nunmehr nur noch die minimale Menge des amorphen Rückstands enthielt, war frei von Chromchlorür, da weder bei Zugabe von Platinmohr noch

---

[1]) Trotz äusserlicher Wasserkühlung war hierbei eine derartige Reactionswärme zu constatiren, dass deutlich Salzsäurenebel auftraten.

[2]) Jedenfalls stellt dasselbe wasserhaltiges, saures Chromchlorür dar. Eine derartige Verbindung von der Zusammensetzung $3CrCl_3.2HCl + 13H_2O$ entsteht nach A. Recoura (Compt. rend. **100**, 1227) beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in concentrirte Chromchlorürlösungen und zersetzt sich nach Angabe des genannten Forschers bei einer 20° übersteigenden Temperatur. Wasserhaltiges Chromchlorür mit 4—6 Mol. Wasser wurde auch auf anderem Wege von A. Recoura (Ann. Chim. Phys. [6] **10**, 1) und H. Moissan (Ann. Chem. [5] **25**, 40) in Form blauer Krystallnädelchen erhalten. — Es mag hierbei nicht unerwähnt bleiben, dass eine vorübergehende Bildung eines blauen, krystallinen Niederschlags von mir auch einmal beobachtet wurde, als eine grössere Quantität des Chlorürs mit ganz wenig luftfreiem Wasser in einer Wasserstoffatmosphäre zusammengebracht wurde. Er entstand jedoch nicht bei Zusatz von Salzsäure zu einer verdünnten wässerigen Chromchlorürlösung und ebensowenig bei der Behandlung selbst bedeutenderer Mengen des wasserfreien Chlorürs mit einer Auflösung von trocknem Chlorwasserstoffgas in absolutem Alkohol.

von Goldchloridlösung eine Wasserstoffentwicklung bezw. eine Abscheidung metallischen Goldes zu beobachten war.

Ein derartiger Versuch b) führte zu folgenden analytischen Ergebnissen:

Angewandt: 1,4572 Grm. Chromchlorür
und 10,0 Ccm. 24 procent. Salzsäure.

Entwickelt wurden innerhalb 16 Stunden:
(corrig.) 128,4 Ccm. = 0,0116 Grm. Wasserstoff.

Auf Grund des stöchiometrischen Verhältnisses zwischen den Mengen des angewandten Chromchlorürs und des entbundenen Wasserstoffs, welches sich zu

$$\frac{1{,}4572}{CrCl_2} : \frac{0{,}0116}{H} = 1{,}04 : 1{,}00$$

berechnete, verlief die Reaction ebenfalls nach Maassgabe der Formelgleichung

$$2\,CrCl_2 + 2\,HCl = 2\,CrCl_3 + H_2.$$

2. Bei Anwendung einer grösseren Menge Salzsäure, oder einer etwas geringeren Quantität des Chlorürs trat die Bildung jenes himmelblauen, krystallinen Körpers nicht ein; es entstand lediglich eine blaugrüne Lösung, in welcher der sich allmählich absetzende, grüne Niederschlag suspendirt war. Auch in diesem Falle vollzog sich ein freiwilliger Zersetzungsprozess unter Wasserstoffentwickelung; jedoch war letztere ziemlich träge und versiechte oft nach einigen Stunden fast gänzlich. Wesentlich belebt und bis zum leichten Moussiren der Flüssigkeit gesteigert wurde dieselbe durch Zugabe einer geringen Menge fein vertheilten, gefällten Goldes; beim Zusatze von Platinmohr verlief die Gasentbindung noch weit lebhafter und war dann binnen kurzer Zeit beendet.

Ein diesbezüglicher, quantitativ durchgeführter Versuch (c) ergab Folgendes:

Angewandt: 1,0636 Grm. Chromchlorür
und 10,0 Ccm. 24 procent. Salzsäure.

Entwickelt wurden innerhalb 18 Stunden
(corrig.) 93,9 Ccm. = 0,0085 Grm. Wasserstoff.
Zugabe von Platinmohr bewirkte keine weitere Gasentbindung.

Das stöchiometrische Verhältniss zwischen den Mengen des angewandten Chromchlorürs und des entbundenen Wasserstoffs berechnete sich zu

$$\frac{1{,}0636}{CrCl_2} : \frac{0{,}0085}{H} = 1{,}03 : 1{,}00.$$

3. Wurde endlich 24procent. Salzsäure zu der durch Behandeln von weissem Chromchlorür mit wenig kaltem, luftfreiem Wasser bei Luftabschluss erhaltenen Lösung zugegeben, in welcher noch jener minimale, aus Siliciumdioxyd und Chromoxyd bestehende Rückstand suspendirt war, so wurde unter langsamer Wasserstoffentwickelung das Chromchlorür ebenfalls nahezu vollständig in Chromchlorid übergeführt, wie dies der folgende Versuch (d) zeigte:

Angewandt: 1,3463 Grm. Chromchlorür, gelöst in 30,0 Ccm. luftfreiem Wasser.

Nachdem die blaue Lösung unter Sauerstoffausschluss volle 24 Stunden über dem amorphen, grünen Sediment gestanden hatte, ohne Gas zu entbinden, wurden 10,0 Ccm. 24procent. Salzsäure hinzugesetzt. Freiwillig entwickelt wurden innerhalb 22 Stunden

(corrig.) 110,0 Ccm. Wasserstoff;

nach dem Zusatze von etwas gefälltem Golde wurden schliesslich noch entbunden

(corrig.) 6,6 Ccm. Wasserstoff,

sodass sich das Volumen des in Freiheit gesetzten Gases insgesammt belief auf

116,6 Ccm. = 0,0105 Grm.

Das stöchiometrische Verhältniss zwischen den Mengen des vorhandenen Chlorürs und des entwickelten Wasserstoffes betrug

$$\frac{1{,}3463}{CrCl_2} : \frac{0{,}0105}{H} = 1{,}05 : 1{,}00.$$

Die Thatsache, dass auch bei diesem Versuche eine sehr erhebliche, freiwillige Wasserstoffentbindung beobachtet wurde, war deshalb beachtenswerth, weil, wie früher erörtert, bei Hinzufügung von Salzsäure zu der vom Rückstande abgeheberten, verdünnteren, wässerigen Chromchlorürlösung selbst bei längerem Stehen weder eine wesentliche Gasentwicklung, noch eine augenfällige Farbenänderung der Lösung eintrat.

Offenbar genügte bei den zuletzt erhaltenen, ziemlich concentrirten Chromchlorürlösungen, in welchen ohnedies die

Tendenz zur Umwandlung in Chromchlorid viel ausgesprochener zu Tage trat als in verdünnten, bereits der in der Flüssigkeit fein vertheilte, amorphe, in Salzsäure unlösliche Rückstand, um das dem Chromchlorür in saurer Lösung innewohnende Zersetzungsbestreben zur Auslösung zu bringen.

B) Verhalten einer durch Reduction von Chromchloridlösung durch Zink dargestellten Lösung von Chromchlorür.

Ganz ebenso wie eine Auflösung des weissen Reductionsproduktes verhielt sich auch eine Chromchlorürlösung, welche nach dem von H. Loewel[1]) angegebenen Verfahren durch Digestion einer salzsauren[2]) Lösung von Chromchlorid mit reinem, überschüssigem Zink erhalten wurde. Diese Flüssigkeit, welche in Anbetracht ihrer Darstellungsweise keine freie Säure mehr enthielt, besass eine rein himmelblaue Farbe und zersetzte sich bei mehrtägiger Aufbewahrung unter Luftabschluss weder freiwillig noch auf Zugabe von feinvertheiltem Gold oder Platinmohr.

Nach dem Ansäuern mit Salzsäure zeigte dieselbe ebenfalls die Neigung, unter Wasserstoffentwicklung in eine Lösung von Chromchlorid überzugehen; diese Thatsache, welche sich schon bei längerem Stehen der Flüssigkeit durch einzelne, aufsteigende Gasbläschen andeutungsweise zu erkennen gab, fand eine recht augenfällige Bestätigung an einem in der Sammlung des bergakademischen Laboratoriums befindlichen Präparate einer derartigen, schwach sauren Chromchlorürlösung. Dieselbe hatte im zugeschmolzenen Glasgefäss etwa 8 bis 10 Jahre lang an einem vor Licht und Wärme geschützten Orte gestanden; beim Erweichen der Spitze des Gefässes über der Gasflamme wurde an einer Stelle die Glaswand aufgeblasen und durchbrochen, und das aus der feinen Oeffnung einige Sekunden lang unter Druck ausströmende Wasserstoffgas entzündete sich unter Bildung einer kleinen Stichflamme.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. 40, 42.

[2]) Bei Anwendung einer neutralen Chromchloridlösung geht die Reduction langsam von Statten, und die Flüssigkeit setzt schliesslich grüne, gelatinöse Flocken ab, deren Bildung in saurer Lösung nicht erfolgt (vgl. H. Loewel, a. a. O.).

Während die unter Wasserstoffentbindung freiwillig erfolgende Zersetzung der angesäuerten, nicht allzu concentrirten Chromchlorürlösung so ausserordentlich langsam verlief, dass sich bei dem erwähnten Präparat trotz des vieljährigen Stehens die eingetretene Chloridbildung noch nicht durch die Farbe verrieth, konnte dieselbe auch hier durch Zugabe von feinvertheiltem Gold und besonders von Platinmohr in hervorragendem Maasse beschleunigt und dadurch der Beobachtung bequem zugänglich gemacht werden, wie dies aus folgendem Versuch (e) hervorging:

Zu 40 Ccm. einer Lösung, welche auf Grund der in einer genau gleichen Menge derselben Lösung jodometrisch ausgeführten Bestimmung 0,8168 Grm. Chromchlorür enthielten, wurde in einem mit Wasserstoff gefüllten und mit einer Gasbürette verbundenen Kölbchen etwas Salzsäure und ein wenig Platinmohr hinzugefügt. Binnen 17 Stunden hatten sich

(corrig.) 71,3 Ccm. = 0,0064 Grm. Wasserstoff

entwickelt, und die verbliebene Flüssigkeit erwies sich als frei von Chromchlorür.

Dem stöchiometrischen Verhältniss

$$\frac{0{,}8186}{CrCl_2} : \frac{0{,}0064}{H} = 1{,}04 : 1{,}00$$

zu Folge hatte sich die Reaction ebenso wie früher nach Maassgabe der Gleichung

$$2CrCl_2 + 2HCl = 2CrCl_3 + H_2$$

vollzogen.

Im Rückblick auf die vorstehenden Ausführungen sei hervorgehoben, dass nach meinen Beobachtungen die bei Sauerstoffausschluss erfolgende Umwandlung des Chromchlorürs in eine Verbindung des dreiwerthigen Chroms nicht, wie dies R. Peters[1]) auf Grund von Potentialmessungen, sowie Berthelot[2]) annehmen, auf eine Wasserzersetzung seitens

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. 26, 217 (1898).

Die von Peters angewandten sauren Chromchlorürlösungen waren übrigens ebenfalls durch Auflösen von Goldschmidt'schem Chrom in Salzsäure erhalten worden.

Vgl. auch W. Manchot und J. Herzog, Verhalten des Kobalticyankaliums und der Chromoverbindungen gegen Sauerstoffgas (Ber. 33, 1745 (1900).

[2]) Compt. rend. 127, 24 (1898).

des Chlorürs zurückzuführen ist. Wenn sich eine solche wirklich vollzöge, so hätte sich in einer wässerigen Chromchlorürlösung bei Gegenwart eines so anerkannt wirksamen Reactionsbeschleunigers, wie des Platinmohrs, doch aller Voraussicht nach die bei diesem Process stattfindende Wasserstoffentwicklung deutlich nachweisen lassen müssen.

Ich halte es daher für sehr wahrscheinlich, dass das Chromchlorür der in der Lösung befindlichen Chlorwasserstoffsäure das Chlor entzieht[1]) und durch Anlagerung desselben in Chromchlorid übergeht, während der Wasserstoff der Säure zur Abgabe gelangt.[2]) Hieraus muss aber nothwendiger Weise der Schluss gezogen werden, dass die durch die Gleichung

$$2\,CrCl_3 + 2\,H = 2\,CrCl_2 + 2\,HCl$$

veranschaulichte Reaction, welche sich sowohl bei der Reduction des violetten Chromchlorids durch Wasserstoff auf trockenem Wege, als auch bei derjenigen einer Chromchloridlösung durch nascirenden Wasserstoff vollzieht, in bemerkenswerthem Grade reversibel ist, und nach Maassgabe der Massenwirkungsgesetze bald in der einen, bald in der entgegengesetzten Richtung verlaufen kann.

Es gelang mir, die meines Wissens bis jetzt durch keinerlei Untersuchung erhärtete Umkehrbarkeit der erwähnten Reaction folgendermaassen experimentell zu beweisen:

Durch Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre wurde zunächst in einem Schiffchen befindliches violettes Chromchlorid in weisses Chromchlorür übergeführt. Der über letzteres streichende Wasserstoff wurde sodann durch völlig sauerstofffreies und trockenes Chlorwasserstoffgas ersetzt, wobei die Temperatur dauernd auf der beim Reductionsprocess beobachteten Höhe erhalten wurde. Nach einigen Stunden war

---

[1]) Vermag doch das Chromchlorür auch aus Zinnchlorürlösung metallisches Zinn abzuscheiden (vgl. Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Ch. 6. Aufl., II, 2, S. 316).

[2]) Gestützt wurde diese Anschauung noch dadurch, dass wasserfreies Chromchlorür bei Gegenwart eines Katalysators durch Behandlung mit einer gesättigten Lösung von trocknem Chlorwasserstoffgas in absolutem Alkohol ganz ebenso unter lebhafter Wasserstoffentwicklung in eine dunkelgrüne, Chromchlorid enthaltende Flüssigkeit verwandelt wurde, wie dies bei Anwendung von wässeriger Salzsäure geschah.

das weisse Chromchlorür wieder in violettes Chromchlorid verwandelt worden. Wurde die Erhitzung des Chromchlorürs im Chlorwasserstoffstrom bei erheblich höherer Temperatur vorgenommen, so gelangte ein minimaler Theil des gebildeten Chromchlorids zur Sublimation und setzte sich unmittelbar hinter dem Schiffchen in kleinen, schimmernden Kryställchen an der Rohrwandung ab.

Wenn auch nicht ermittelt wurde, in welchem Umfange diese Regeneration erfolgte, so war doch durch diesen Versuch die Berechtigung der vorstehend ausgesprochenen Ansicht ausser Zweifel gestellt, dass unter gewissen Bedingungen das Chromchlorür durch eine Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure in Chromchlorid überzugehen vermochte.

Ausserdem ist der Versuch ein neues, interessantes Beispiel für die Gültigkeit des Gesetzes der Massenwirkung in Systemen mit anorganischen Verbindungen.

Gestützt auf die Erfahrungen, welche hinsichtlich des Verhaltens reinen Chromchlorürs in neutraler und salzsaurer Lösung gewonnen wurden, ward nunmehr geschritten zur

IV. Quantitativ-analytischen Untersuchung über die Bildung von Chromchlorid bei der Einwirkung von Salzsäure auf Chrom in einer Wasserstoffatmosphäre.

Zuvörderst musste ermittelt werden, ob hierbei das primär entstandene Chromchlorür seiner ganzen Menge nach in Chromchlorid übergeführt wurde, oder ob dies nur theilweise stattfand und die Mengen des Chromchlorürs und Chromchlorids in einfachem oder konstantem Molekularverhältniss zu einander standen, oder ob schliesslich, wie die früher mitgetheilten Vorversuche anzudeuten schienen, der fragliche Umwandlungsprocess einer wesentlichen Beeinflussung seitens der Temperatur unterworfen war.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst durch zahlreiche, zum Theil bei Zimmertemperatur, zum Theil unter anfänglicher Erhitzung auf 100° vorgenommene Versuche

der jeweilige Betrag

bestimmt, welchen diese freiwillig erfolgende Chloridbildung

bei der Einwirkung von Salzsäure verschiedener Concentration auf wechselnde Mengen des Chroms erreichte.

Da sich eine genaue Bestimmung des noch vorhandenen Chromchlorürs in den nach Beendigung der Gasentwicklung verbliebenen Lösungen theils wegen der intensiv grünen Farbe, theils wegen des Schwefelwasserstoff- und Eisenchlorürgehalts derselben weder durch Titration mit Permanganat, noch auf jodometrischem Wege ausführen liess, wurde das Gesammtvolumen des bei der Reaction entwickelten Gases gemessen, aus welchem sich durch eine einfache, ohne Weiteres verständliche stöchiometrische Rechnung die entstandene Menge des Chromchlorids ergab; das noch unveränderte Chromchlorür ward dann durch Zugabe von etwas Platinmohr zu der Lösung ebenfalls in Chromchlorid verwandelt und konnte durch Messung des hierbei in Freiheit gesetzten Wasserstoffs seiner Menge nach bestimmt werden.[1])

Die Zuverlässigkeit der theoretisch völlig einwandfreien Methode, aus dem Volumen des bei vollständiger Auflösung einer bekannten Menge Metall in Salzsäure entbundenen Wasserstoffs die Zusammensetzung der gebildeten Chlorverbindung zu berechnen, wurde durch folgende Versuche dargethan:

a) 0,1243 Grm. reines Zink lieferten

47,5 Ccm. $\left(\text{Correctionsfactor } \frac{100}{111,0}\right)$

oder corrig. 42,8 Ccm. Wasserstoff;

(berechnet 42,7 Ccm. Wasserstoff).

b) 0,0555 Grm. reines Aluminium lieferten

75,1 Ccm. $\left(\text{Correctionsfactor } \frac{100}{109,2}\right)$

oder corrig. 68,8 Ccm. Wasserstoff;

(berechnet 69,0 Ccm. Wasserstoff).

---

[1]) Eine Fälschung der durch dieses Bestimmungsverfahren erlangten Resultate seitens des dem Eisengehalte des Chroms entstammenden Eisenchlorürs war nicht zu befürchten, da durch einen beiläufig angestellten Versuch erwiesen wurde, dass letztgenannte Verbindung auch in saurer Lösung weder durch Zugabe von Platinmohr, noch von fein vertheiltem Gold in Eisenchlorid umgewandelt wurde.

Bei der Ausführung der Versuche befand sich die abgewogene Menge des Chroms in einem mit luftfreiem Wasserstoff gefüllten und mit einer Bunte-Bürette gasdicht verbundenen Kölbchen, dessen eingeschliffener und mit Glashahn versehener Bürettenaufsatz es ermöglichte, bei absolutem Luftabschluss sowohl die gemessene, überschüssige Menge der Salzsäure, als auch später das in wenig Wasser suspendirte Platinmohr einzuführen.

Die Umrechnung der nach völliger Beendigung der Gasentwicklung zur Messung gebrachten Volumina auf trocknes Gas von 0° und 760 Mm. Druck erfolgte mit Hilfe des Winkler'schen Correktionsapparates.

Wenngleich die Verunreinigungen des hauptsächlich zur Anwendung gelangenden Chroms I an sich sehr gering waren, so gaben sie doch bei der Auflösung des Metalls in Salzsäure zum Theil Veranlassung zur Bildung von gasförmigen Produkten, deren Molekulargewichte erheblich von dem des Wasserstoffs abwichen. Ebenso war auch seitens der fremden Metalle Eisen, Aluminium und Mangan ein — allerdings sehr unwesentlicher — Einfluss auf das Gesammtausbringen an Wasserstoff zu erwarten. In der nachstehenden Tabelle, in welcher die analytischen Ergebnisse dieser Versuche zusammengestellt wurden, konnten daher als bei der Auflösung des Chroms zu Chlorür bezw. Chlorid theoretisch entwickelbar nur diejenigen Gasmengen bezeichnet werden, welche mit Rücksicht auf diese durch die Verunreinigungen bedingte und an der Hand der Analysenresultate ziffernmässig ermittelbare Beeinflussung für die jeweils angewandte Quantität des Chroms berechnet wurden.

Bei Ausführung dieser Berechnung ward angenommen, dass Silicium, Schwefel, Phosphor und Arsen in Form der normalen Chromoverbindungen (Cr_2Si, CrS, Cr_3P_2 und Cr_3As_2) vorhanden waren, welche bei der Behandlung mit Salzsäure neben den flüchtigen Produkten (Silicium-, Schwefel-, Phosphor- und Arsenwasserstoff) Haloïdsalze des Chroms lieferten. Da der geringe Betrag an Schwefelwasserstoff, — bei der Auflösung von 0,2 Grm. des Chroms I wurden etwa 0,44 Ccm. entbunden, — zweifellos vollständig von der Flüssigkeit bezw. dem Sperrwasser der Bürette absorbirt wurde, fand derselbe bei Feststellung der thatsächlich entwickelbaren Gasmenge

keine Berücksichtigung. Auf Grund der unter den genannten Voraussetzungen genau durchgeführten Rechnung würde 1 Grm. des Chroms I ergeben bei der Auflösung

zu Chlorür 418,0 Ccm. Gas (für absolut reines Chrom berechnet: 431,0 Ccm. Wasserstoff);

zu Chlorid 627,3 Ccm. Gas (für absolut reines Chrom berechnet: 646,5 Ccm. Wasserstoff).

An diesen Zahlenwerthen war schliesslich noch insofern eine kleine Correktion anzubringen, als nur ein Theil des Siliciums als Siliciumwasserstoff entwich, der andere Theil aber in Form einer festen Siliciumverbindung zurückblieb. Würde überhaupt kein Siliciumwasserstoffgas entbunden werden, so vermöchte 1 Grm. des Chroms I zu liefern bei der Auflösung

zu Chlorür: 412,3 Ccm. Gas
zu Chlorid: 621,6 Ccm. Gas.

Wie hieraus hervorging, war es, namentlich im Hinblick auf die im Folgenden zur Anwendung gelangenden geringen Quantitäten des Chroms (ca. 0,14 Grm.), für das Gesammtausbringen an Gas ziemlich belanglos, ob die Menge des entstandenen Siliciumwasserstoffs berücksichtigt wurde oder nicht. Als das der Wahrheit am nächsten kommende Resultat dürfte das arithmetische Mittel zwischen obigen Ergebnissen betrachtet werden, dem zu Folge durch Einwirkung überschüssiger Salzsäure auf 1 Grm. des Chroms I an Gas theoretisch erhalten werden mussten bei der Auflösung

zu Chlorür: 415,1 Ccm.
zu Chlorid: 624,4 Ccm.

In ganz der gleichen Weise wurde auch ermittelt, dass die von 1 Grm. des Chroms II, bezw. des Chroms III lieferbare Gasmenge betrug

419,8 Ccm. bezw. 391,6 Ccm. bei völliger Auflösung zu Chlorür;
630,9 Ccm. bezw. 593,5 Ccm. bei völliger Auflösung zu Chlorid.

Von den zahlreichen Messungen der unter verschiedenen Versuchsbedingungen aus gewogenen Mengen des Chroms durch Salzsäure entbundenen Gasvolumina seien folgende herausgegriffen:

Nummer des Versuchs	Angewandtes Chrom		Angewandte Salzsäure		Die auf 1 Gew.-Th. des Metalls entfallende Gewichtsmenge an Chlorwasserstoff betrug	Versuchstemperatur	Berechnete Ausbeute an Gas in Ccm. bei der völligen Auflösung des Chroms zu		Das gefundene Gasvolumen betrug in Ccm. nach Correction		Das Mol.-Verhältniss zwischen den nach Beendigung d. freiwilligen Gasentwicklung in den Lösungen vorhand. Mengen an Chromchlorür u. Chromchlorid berechnete sich zu	Atomistisches Verhältniss zwischen den Gewichtsmengen des wirklich in elementarem Zustande vorhandenen Chroms und des Wasserstoffs[1]), welcher bei der Auflösung desselben in Salzsäure entbunden wurde	
	Sorte	Menge in Grm.	Menge in Ccm.	Concentration			Chlorür	Chlorid	vor Zusatz von Platinmohr	nach Zusatz von Platinmohr		vor Zusatz von Platinmohr	nach Zusatz von Platinmohr
1	I	0,1295	15	16 %	18,5	Z.-Temp.	53,8	80,9	82,6	82,6	—	1,00 : 3,05	1,00 : 3,05
2	I	0,1248	10	16 %	12,8	„	51,8	77,9	78,2	78,2	—	1,00 : 2,99	1,00 : 2,99
3	I	0,1325	20	12 %	18,1	100°	55,0	82,7	74,6	80,0	1,00 : 3,63	1,00 : 2,69	1,00 : 2,88
4	I	0,1631	10	12 %	7,4	Z.-Temp.	67,7	101,8	100,3	100,3	—	1,00 : 2,94	1,00 : 2,94
5	I	0,1774	10	12 %	6,8	100°	73,6	110,8	100,5	107,4	1,00 : 3,90	1,00 : 2,71	1,00 : 2,89
6	I	0,1063	86	10 %	80,9	Z.-Temp.	44,1	66,4	62,5	65,2	1,00 : 6,81	1,00 : 2,81	1,00 : 2,93
7	I	0,1208	30	8 %	19,9	100°	50,1	75,4	64,2	76,2	1,00 : 1,18	1,00 : 2,54	1,00 : 3,01
8a	I	0,1245	30	7,3 %	17,6	Z.-Temp.	51,7	77,7	78,7	78,7	—	1,00 : 3,02	1,00 : 3,02
8b	I	0,1244	30	7,3 %	17,6	„	51,6	77,7	79,5	81,1	1,00 : 17,44	1,00 : 3,05	1,00 : 3,11
8c	I	0,1244	30	7,3 %	17,6	„	51,6	77,7	43,6	43,6	—	—	—
9	I	0,1501	20	6 %	8,0	100°	62,3	93,7	82,3	94,2	1,00 : 1,68	1,00 : 2,62	1,00 : 3,00
10	I	0,0990	50	4,8 %	24,2	Z.-Temp.	41,1	61,8	58,5	61,1	1,00 : 6,69	1,00 : 2,82	1,00 : 2,95
11	II	0,1242	10	12 %	9,7	„	52,1	78,4	76,5	76,9	—	1,00 : 2,93	1,00 : 2,94
12	II	0,1227	103	10 %	84,0	„	51,5	77,4	71,7	75,6	1,00 : 4,93	1,00 : 2,78	1,00 : 2,93
13	II	0,1571	20	6 %	7,6	100°	65,9	99,1	83,5	97,2	1,00 : 1,28	1,00 : 2,53	1,00 : 2,94
14	III	0,1184	30	8 %	20,3	Z.-Temp.	46,4	70,3	69,1	69,1	—	1,00 : 2,95	1,00 : 2,95
15	III	0,1558	30	8 %	15,4	100°	61,0	92,5	83,4	89,3	1,00 : 3,80	1,00 : 2,71	1,00 : 2,90

[1]) Natürlich konnte hierbei nur diejenige Quantität des Wasserstoffs in Betracht gezogen werden, welche nach Abrechnung des dem Eisen-, Mangan- und Aluminiumgehalte des Metalls entstammenden Gasvolumens hinterblieb.

Aus diesen Versuchen ergab sich zunächst mit grosser Uebereinstimmung, dass bei der in Zimmertemperatur stattfindenden Einwirkung der Salzsäure auf das Chrom letzteres ganz oder wenigstens nahezu vollständig in Chromchlorid übergeführt wurde; erfolgte die Auflösung des Metalls bei 100°, so blieben erheblichere Mengen des anfänglich entstandenen Chromchlorürs unverändert zurück, welche jedoch zu dem bereits in Chromchlorid umgewandelten Antheile desselben weder in einem constanten, noch in einem einigermaassen einfachen Molekularverhältnisse standen.

Der Betrag des letzteren war stets kleiner als 1 und schien im Speciellen von der Concentration der Salzsäure abhängig zu sein. Bei Anwendung von concentrirterer Säure erstreckte sich der zur Bildung von Chromchlorid führende Zersetzungsprocess auf eine grössere Menge des Chromchlorürs, als wenn das Chrom in verdünnter Salzsäure gelöst wurde.

Während eine bemerkenswerthe Beeinflussung der allgemeinen Versuchsergebnisse durch die grössere oder geringere Reinheit des Metalls[1]) nicht zu constatiren war, fand eine solche offenbar statt seitens der Concentration der anfänglich entstehenden Chromchlorürlösung. War dieselbe sehr verdünnt, wurde also, wie dies bei den Versuchen 6, 10 und 12 der Fall war, wenig Chrom und ein grosses Volumen verdünnter Säure angewandt, so verlief die freiwillige Zersetzung des Chromchlorürs in Chromchlorid bedeutend langsamer; sie hatte sich wohl zum grössten Theile, aber noch nicht vollkommen vollzogen, wenn die Aufzehrung des Metalls erfolgt war. Nach diesem Zeitpunkt war eine sehr schwache, und zwar von den ungelöst zurückgebliebenen Partikeln ausgehende Gasentwicklung zu beobachten, welche allmählich immer träger ward, und deren Beendigung nicht abgewartet wurde. Als die genannten Versuche nach 21 Stunden abgebrochen wurden, enthielten die verbliebenen Lösungen noch kleine Mengen von Chromchlorür.

---

[1]) Insbesondere dürfte aus dem gleichen Verhalten des Chroms I und Chroms II der Schluss gezogen werden, dass die während des Lösungsvorganges sich vollziehende Umwandlung des Chromchlorürs in Chromchlorid nicht mit dem Arsengehalt des Chroms I in Beziehung stand.

Eine Abweichung von dem geschilderten Verhalten des Chroms der Salzsäure gegenüber war auch dann nicht wahrzunehmen, wenn, wie dies bei Versuch 8a geschah, die Säure in jener Menge und Concentration (zweifach-normal) angewandt wurde, welche W. Ostwald bei seinen Untersuchungen[1]) bevorzugte. Im Hinblick auf letztere waren ausserdem die Versuche 8b und 8c von gewissem Interesse, bei welchen die je 30 Ccm. betragende Menge der zweifach-normalen Salzsäure in einem Falle (Versuch 8b) 0,66 Grm. Jodkalium, im anderen Falle (Versuch 8c) 0,20 Grm. Kaliumchlorat enthielt. Die von W. Ostwald bei der Auflösung des Chroms in Chlorwasserstoffsäure beobachteten periodischen Schwingungen wurden nämlich durch Zugabe von Jodkalium alsbald zum Verlöschen gebracht, während die Gegenwart von Alkalichlorat eine wesentliche Beschleunigung der Perioden bedingte.[2]) Thatsächlich wurden auch bei den hinsichtlich der angewandten Mengen des Chroms und der Salzsäure, sowie der Temperatur- und Concentrationsverhältnisse völlig gleichartig durchgeführten Versuchen 8a, 8b und 8c verschiedene Ergebnisse erhalten. Während bei Versuch 8a das Chrom nach 16 Stunden völlig zu einer nur Chromchlorid enthaltenden Flüssigkeit gelöst worden war, erfolgte die Aufzehrung des Metalls bei Versuch 8b innerhalb 19 Stunden, und in der letzterenfalls verbliebenen, smaragdgrünen Lösung konnte noch eine kleine Menge unverändertes Chromchlorür nachgewiesen werden.

Bei Versuch 8c endlich erlahmte der anfangs energische Angriff der Säure auf das Chrom nach kurzer Zeit, und das nach 2 Stunden entwickelte Gasvolumen hatte selbst nach 17 Stunden eine Vermehrung nicht erfahren. Wie eine Bestimmung ergab, waren nur 56,20% des Chroms gelöst, und zwar vollständig in Chromchlorid übergeführt worden. Eine weitere Auflösung des mit glänzender Oberfläche zurückgebliebenen Chroms trat auch nicht bei Zugabe von 10,0 Ccm. 24procent. Salzsäure ein. Offenbar war das Metall durch das bei der Einwirkung der überschüssigen Salzsäure auf das

[1]) Vgl. S. 66, Fussnote 1.

[2]) Abhdl. d. math.-phys. Classe d. K. S. Ges. d. Wiss. XXV, IV, S. 242, 247.

Kaliumchlorat in Freiheit gesetzte Chlor in den Zustand hoher Inactivität versetzt worden, welcher ja dem Chrom nach den Untersuchungen W. Ostwald's durch Behandeln mit einem beliebigen Oxydationsmittel ertheilt werden kann.[1])

Durch die in der Tabelle niedergelegten Versuchsergebnisse war die Thatsache unzweifelhaft erwiesen worden, dass selbst in einer Wasserstoffatmosphäre beim Auflösen des Chroms in Chlorwasserstoffsäure das anfangs entstandene Chromchlorür je nach der obwaltenden Temperatur vollständig oder grösstentheils in Chromchlorid verwandelt wurde; es galt nunmehr,

die Ursache

zu ermitteln, welche diesen sogar verhältnissmässig rasch verlaufenden Vorgang zur Folge hatte. Unmittelbar war letzterer wohl kaum durch die löslichen Reactionsprodukte bedingt; denn von diesen konnte ausser dem Chromchlorür nur das in einigermaassen erheblicher Menge vorhandene Eisenchlorür in Frage kommen, von dem eher zu erwarten stand, dass es dem zu Chromchlorid führenden Umwandlungsprocess entgegen wirkte. Eine Betheiligung an letzterem seitens der ganz geringfügigen, den Verunreinigungen des Chroms entstammenden gasförmigen Verbindungen war angesichts des reducirenden Charakters derselben ebenso unwahrscheinlich.

Im Hinblick auf die früher dargelegte Leichtigkeit, mit welcher das Chromchlorür in saurer Lösung durch Contactsubstanzen unter Wasserstoffentwicklung in Chromchlorid überzugehen vermochte, war es naheliegend, auch die befremdliche, rasche Chloridbildung bei der Behandlung des Chroms mit überschüssiger Salzsäure der katalytischen Wirkung eines festen, sich während des Lösungsprocesses abscheidenden Körpers zuzuschreiben. Als solcher kam nur jener aus Chromoxyd und anscheinend Kieselsäurehydrat bestehender Rückstand in Betracht, dessen eingangs dieser Arbeit Erwähnung gethan wurde, und welchem in Folge seiner ausserordentlich feinen Vertheilung und voluminösen Beschaffenheit eine derartige Vermittlerrolle wohl zuzutrauen war.

---

[1]) W. Hittorf (Ztschr. f. phys. Ch. 30, 414) hebt besonders hervor, dass Chrom in mit Chlor gesättigtem Wasser sehr bald inactiv wird.

Dass es sich vorliegenden Falls wirklich um einen katalytischen Vorgang handelte, ergab sich aus der durch folgenden Versuch bewiesenen Thatsache, dass bei der in Zimmertemperatur erfolgenden Auflösung von wenig Chrom nicht nur letzteres, sondern auch beliebige, vor Beginn des Versuches zugesetzte Quantitäten von Chromchlorür in Chromchlorid übergeführt wurden.

Eine gewogene Menge des Chroms wurde in einem mit Wasserstoff gefüllten und mit einer Gasbürette verbundenen Kölbchen mit einem abgemessenen Raumtheil einer frisch bereiteten, säurefreien Chromchlorürlösung von bekanntem Gehalte zusammengebracht. In dem Maasse, in welchem nach Zusatz überschüssiger Salzsäure die Aufzehrung des Chroms fortschritt, verwandelte sich die himmelblaue Farbe der Chlorürlösung in eine smaragdgrüne. Wie die Messung des entbundenen Wasserstoffs, sowie die Prüfung mit Platinmohr erkennen liess, war in der nach Beendigung der Gasentwicklung verbliebenen Flüssigkeit nahezu alles Chrom als Chromchlorid vorhanden.

Versuch 16. Angewandt: 0,1855 Grm. Chrom und 35,0 Ccm. neutraler Chromchlorürlösung, enthaltend 0,1572 Grm. Chromchlorür.

Zugesetzt: 10,0 Ccm. 24 procent. Salzsäure.
Erhalten: (corrig.) 129,8 Ccm. Wasserstoff.

Da aus 0,1855 Grm. Chrom bei der Auflösung zu Chlorid (corrig.) 115,8 Ccm. Gas entbunden werden konnten, waren bei der Ueberführung der zugesetzten Menge des Chromchlorürs in Chromchlorid thatsächlich

(corrig.) 14,0 Ccm. Wasserstoff

in Freiheit gesetzt worden.

Auf Grund der Berechnung betrug die bei der Umwandlung von 0,1572 Grm. Chromchlorür entwickelbare Wasserstoffmenge

14,3 Ccm.

Es lag nunmehr nahe, durch Versuche festzustellen, ob Chromchlorür in salzsaurer Lösung auch durch Zugabe des vorher isolirten Rückstands zum Uebergang in Chromchlorid veranlasst wurde.

Leider wollte es auf keine Weise glücken, diesen Rückstand in reinem Zustande zu erhalten, ohne gleichzeitig eine wesentliche Veränderung seiner physikalischen Beschaffenheit oder seiner chemischen Natur herbeizuführen. Mochte der-

selbe nun durch Auflösen von Chrom in Salzsäure bei ganz gelinder Wärme hergestellt, zuerst mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol und Aether ausgewaschen werden und nach der im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure und bei Zimmertemperatur erfolgten Trocknung zur Anwendung gelangen, oder mochte er durch längere Behandlung einer grösseren Menge des Chroms mit oft erneuerter Salzsäure unter äusserlicher Abkühlung gewonnen[1]) und nach gründlichem Auswaschen als wässerige Suspension zu einer salzsauren Chromchlorürlösung hinzugefügt werden, — in keinem Falle trat eine nennenswerthe Zersetzung der letzteren ein.

Nun war es von vornherein ausgeschlossen, dass der eine der beiden Bestandtheile dieses Rückstandes, — das der Schmelzbeschickung entstammende und in minimaler Menge vom Chrom includirte Chromoxyd, — durch das geschilderte Isolationsverfahren eine Veränderung erlitten hatte; übrigens wurde durch einen diesbezüglichen Versuch die völlige Indifferenz geglühten Chromoxyds gegen eine saure Chromchlorürlösung erwiesen. Mit Bezug auf vorstehende Ausführungen konnte daher nur noch mit der Möglichkeit gerechnet werden, dass die während des Auflösungsprocesses zu Tage tretende katalytische Wirksamkeit des Rückstands von der in letzterem enthaltenen Siliciumverbindung ausging, welche in unverändertem Zustande offenbar die dem Chromchlorür in saurer Lösung ohnedies eigenthümliche Neigung zur Umwandlung in Chromchlorid auszulösen im Stande war, diese Fähigkeit aber durch mannigfache Einflüsse, beispielsweise durch Erhitzen oder durch längeres Auswaschen bei mittlerer Zimmertemperatur, mehr oder minder vollständig einbüsste.

Wie eine qualitative Prüfung ergab, zeigte jenes weisse, voluminöse Produkt, welches durch längere Behandlung einer grösseren Menge des Chroms I mit 12 procent. Salzsäure unter fortgesetzter Wasserkühlung und öfterer Erneuerung der Säure erhalten, hierauf mit thunlichster Beschleunigung kalt ausgewaschen und in Wasser suspendirt wurde, folgende bemerkenswerthe Eigenschaften:

---

[1]) Hierbei war es übrigens recht schwierig, den Rückstand vollkommen vom metallischen Chrom zu befreien.

Bei Zugabe von 0,1-normaler Permanganatlösung zu etwa 2 Ccm. der mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Suspension trat Violettfärbung erst nach dem zweiten Tropfen ein; durch Ammoniakflüssigkeit wurde der Niederschlag grösstentheils, durch Kalilauge und Natriumcarbonatlösung völlig unter Wasserstoffentwicklung gelöst.

Dieses Verhalten deutete mit ziemlicher Bestimmtheit darauf hin, dass der bei Zimmertemperatur bereitete Rückstand Siliciumoxyd $Si_3H_2O_5$ enthielt, jene Verbindung, welche A. Geuther[1]) zuerst beschrieb, und deren Bildung später von F. Wöhler[2]) auch beim Auflösen von siliciumhaltigem Eisen und Mangan, sowie von Chromaluminium in Salzsäure beobachtet wurde.

Wenn es wirklich dieser Körper war, welcher das bei der Einwirkung von Salzsäure auf Chrom zunächst entstehende Chromchlorür unter Wasserstoffentwicklung in Chromchlorid umzuwandeln vermochte, so musste sich letztere Reaction auch vollziehen, wenn zu einer salzsauren Chromchlorürlösung Siliciumoxyd zugegeben wurde, welches in der üblichen Weise, nämlich durch Behandlung von Siliciummagnesium[3]) mit rauchender Salzsäure, abgeschieden wurde. Das ganz nach A. Geuther's[4]) Vorschrift unter sorgfältiger Kühlung mit Eiswasser dargestellte Präparat war vollkommen weiss, enthielt kein Magnesium mehr und glich in seinem chemischen Verhalten dem aus dem metallischen Chrom isolirten Rückstande.

Es gelang nun thatsächlich, durch Uebertragung einer kleinen Menge dieses Siliciumoxyds in eine Lösung von Chromchlorür letzteres, allerdings ziemlich langsam, unter Wasserstoffentwicklung in Chromchlorid überzuführen, sofern nur die Vorsichtsmaassregel beobachtet wurde, das frisch bereitete Siliciumoxyd entweder gar nicht oder nur oberflächlich mit kaltem Wasser auszuwaschen und, in Salzsäure suspendirt, der Chromchlorürlösung zuzusetzen. Ein anfänglicher Misserfolg war augenscheinlich darauf zurück-

---

[1]) Journ. f. pr. Chem. **95**, 430.

[2]) Ann. Chem. **104**, 374 (1857); **106**, 55, 119 (1858).

[3]) Ueber Darstellung und Verhalten des Siliciummagnesiums vgl. Cl. Winkler, Ber. **23**, 2653.

[4]) A. a. O.

zuführen, dass das Produkt ziemlich lange, nämlich bis zum Verschwinden der sauren Reaction, bei Zimmertemperatur ausgewaschen worden war, und dadurch offenbar eine Veränderung, — sei diese nun physikalischer oder chemischer Natur, — erlitten hatte.

Bei tagelanger Einwirkung des in frisch bereitetem Zustande eingebrachten Siliciumoxyds auf salzsaure Chromchlorürlösungen konnte beobachtet werden, dass mit zunehmender Versuchsdauer die stündlich in Chromchlorid umgewandelte Menge des Chromchlorürs ganz allmählich, aber fortdauernd abnahm.

Folgende Versuche, welche unter Anwendung wechselnder Mengen klarer, frisch hergestellter Chromchlorürlösung[1]) verschiedener Concentration und in einer Wasserstoffatmosphäre bei Zimmertemperatur ausgeführt wurden, lieferten die analytischen Belege für diese bisher unbekannte Eigenschaft des Siliciumoxyds, das dem Chromchlorür in saurer Lösung innewohnende Bestreben zum Uebergang in Chromchlorid zur Auslösung zu bringen.[2])

Versuch 17: Angewandt 113,0 Ccm. Chromchlorürlösung, enthaltend 1,1989 Grm. Chromchlorür.

Nach Zugabe von nicht ausgewaschenem, in 5,0 Ccm. 38 procent. Salzsäure suspendirtem Siliciumoxyd wurden entbunden binnen 6 Tagen

(corrig.) 79,4 Ccm. Wasserstoff.

Versuch 18: Angewandt 70,0 Ccm. Chromchlorürlösung, enthaltend 0,8246 Grm. Chromchlorür.

Nach Zugabe von oberflächlich ausgewaschenem, in 10,0 Ccm. 24 procentiger Salzsäure suspendirtem Siliciumoxyd wurden entbunden binnen 6 Tagen

(corrig.) 53,9 Ccm. Wasserstoff.

Durch Zusatz von Platinmohr zu den Lösungen wurden weiterhin entwickelt

---

[1]) Dieselbe war durch Reduction von Chromchloridlösung durch Zink erhalten worden.

[2]) Ob diese Eigenschaft wirklich allein an das Siliciumoxyd gebunden ist, oder auch dem Siliciumameisensäureanhydrid ($Si_2H_2O_3$) oder dem Silicon ($Si_4H_4O_3$) zukommt, welche beide in geringfügiger Menge neben ersterem entstehen können (vgl. Cl. Winkler, Ber. 23, 2654), lässt sich im Hinblick auf die mangelhaften Unterscheidungs- und Trennungsmethoden dieser im chemischen Verhalten so verwandten Verbindungen mit voller Sicherheit natürlich nicht behaupten.

bei Versuch 17, (corrig.) 39,5 Ccm. Wasserstoff,
entsprechend 0,4327 Grm. unverändert zurückgebliebenem Chromchlorür;
bei Versuch 18, (corrig.) 30,3 Ccm. Wasserstoff,
entsprechend 0,3319 Grm. unverändertem Chromchlorür.

Mithin waren

bei Versuch 17 . . 0,7662 Grm. = 63,91 %
bei Versuch 18 . . 0,4927 Grm. = 59,75 %

des vorhandenen Chromchlorürs in Chromchlorid übergeführt worden.

Dem gegenüber war die Chromchloridbildung, welche ohne Vermittlung von Siliciumoxyd, also durch die freiwillige Zersetzung einer sauren, selbst concentrirteren Chromchlorürlösung bei Sauerstoffabschluss erfolgte, eine sehr minimale, wie dies hervorging aus dem bei gleicher Temperatur ausgeführten

Controllversuch 19. Angewandt: 104,0 Ccm. Chromchlorürlösung, enthaltend: 2,1133 Grm. Chromchlorür.

Nach Zugabe von 10,0 Ccm. 30 procent. Salzsäure wurden entbunden binnen 6 Tagen

(corrig.) 6,9 Ccm. Wasserstoff.

Es waren mithin nur

0,0757 Grm. = 3,58 %

des vorhandenen Chromchlorürs in Chromchlorid umgewandelt worden.

Die hauptsächlichsten Ergebnisse der vorstehenden Arbeit lassen sich folgendermaassen zusammenfassen:

1. Im Allgemeinen wurde das auf aluminothermischem Wege dargestellte Chrom von irgend concentrirterer Chlorwasserstoffsäure schon bei Zimmertemperatur, von sehr verdünnter Säure bei gelindem Erwärmen unter lebhafter Wasserstoffentwicklung aufgelöst.

Im Besonderen erwies sich unter sonst gleichen Verhältnissen hinsichtlich der Temperatur und der Concentration der Säure das reinere Chrom I und Chrom II als wesentlich widerstandsfähiger gegen letztere als das unreine Chrom III.

2. Das bei der Behandlung kleinerer Mengen des Chroms mit Salzsäure zunächst entstandene Chromchlorür wurde im Verlaufe der Auflösung, — selbst wenn dieselbe in einer völlig sauerstofffreien Atmosphäre erfolgte, — durch eine nebenher sich vollziehende Reaction in Chromchlorid übergeführt. Diese Um-

wandlung hatte sich nach Beendigung der Gasentwicklung entweder auf die Gesammtmenge oder den grössten Theil des Chromchlorürs erstreckt, je nachdem die Einwirkung der Säure bei mittlerer Zimmertemperatur (ca. 20°) oder bei 100° stattfand.

3. Die Ursache dieser befremdlichen Erscheinung war darin zu suchen, dass sich in Folge des Siliciumgehaltes des Chroms während des Auflösungsprocesses des letzteren ein hauptsächlich aus Siliciumoxyd bestehender Rückstand bildete, welchem in unverändertem Zustande und bei Zimmertemperatur die Fähigkeit zukam, bei Gegenwart von Salzsäure den vollständigen Uebergang des Chromchlorürs in Chromchlorid zu vermitteln, dessen katalytische Wirksamkeit aber beim Erhitzen der Lösung auf 100° eine wesentliche Lähmung zu erfahren schien.

4. Zur Feststellung der unter 3 genannten Thatsachen wurde das Verhalten von chromchloridfreien, auf verschiedenen Wegen dargestellten Chromchlorürlösungen einer Untersuchung unterzogen, welche Folgendes ergab.

a) Eine säurefreie Lösung des Chromchlorürs erlitt selbst bei tagelangem Stehen unter Luftabschluss weder freiwillig eine Zersetzung, noch wurde eine solche durch Zugabe von Katalysatoren hervorgerufen.

b) Einer angesäuerten Lösung von Chromchlorür, namentlich einer concentrirten, wohnte dagegen die unverkennbare Neigung inne, unter Wasserstoffentwicklung Chromchlorid zu bilden. Während sich diese Umwandlung unter gewöhnlichen Verhältnissen ausserordentlich langsam vollzog, wurde dieselbe durch Platinmohr, fein vertheiltes Gold und, allerdings in viel geringerem Grade, auch durch Siliciumoxyd sehr wesentlich beschleunigt und dadurch der Beobachtung und Messung bequem zugänglich gemacht.

c) Die Ueberführung des Chromchlorürs in saurer Lösung in Chromchlorid erfolgte offenbar nicht durch eine intermediäre Wasserzersetzung seitens des ersteren, sondern direct durch eine Spaltung des Chlorwasserstoffs. Für diese Annahme sprach die im Vorstehenden experimentell bewiesene Bildung von violettem Chromchlorid durch Erhitzen von wasserfreiem Chromchlorür im Chlorwasserstoffstrom, woraus die Umkehrbarkeit der folgenden Reactionsgleichung hervorging:

$$2\,CrCl_3 + H_2 \rightleftarrows 2\,CrCl_2 + 2\,HCl.$$

Soweit sich dies aus dem Verhalten von drei verschiedenen Chromproben beurtheilen lässt, dürfte es im Hinblick auf den wohl unvermeidlichen Siliciumgehalt des auf aluminothermischem Wege dargestellten Chroms eine allgemeine, wenn auch vielleicht nicht immer gleich stark ausgeprägte Eigenschaft des letzteren sein, dass bei der Behandlung desselben mit Salzsäure das anfänglich entstehende Chromchlorür unter Wasserstoffentwicklung mehr oder minder vollständig in Chromchlorid übergeht. Da sich diese Reaction schon während des Auflösungsprocesses vollzieht[1]) stellen die Curven, welche W. Ostwald zwecks Veranschaulichung der bei der Lösung des Chroms beobachteten periodischen Erscheinungen zur Aufzeichnung brachte, wahrscheinlich Summencurven dar; dieselben würden sich in je zwei einzelne Linienzüge zerlegen lassen, von denen der eine den Verlauf der Gasentbindung bei der Entstehung des Chromchlorürs graphisch charakterisirte, während im anderen die jeweilige Geschwindigkeit zum Ausdruck käme, mit welcher bei der Umwandlung des Chromchlorürs in Chromchlorid der Wasserstoff in Freiheit gesetzt wird.

Die Frage, ob die Wasserstoffentwicklung des ersten oder die des zweiten Vorgangs oder diejenige beider mit periodisch zu- und abnehmender Schnelligkeit verläuft, könnte mit Sicherheit wohl nur dann beantwortet werden, wenn es gelänge, beim Auflösen des Chroms in Salzsäure die nebenher erfolgende Bildung von Chromchlorid willkürlich auszuschliessen.

Es ist nun einerseits die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, dass in Folge der ab und zu stattfindenden Oberflächenbedeckung durch das blossgelegte, mechanisch beigemengte Chromoxyd der Säure in gewissen Intervallen der Zugang zum Metall erschwert, und dadurch auch die Gasentbindung zeitweilig gehemmt wird. Eine gleiche Wirkung könnte auch von dem sich bildenden und als fester Körper

[1]) Dies ging daraus hervor, dass bei Auflösung des Chroms in Salzsäure bei Zimmertemperatur von Anfang an eine grüne, Chromchlorid enthaltende Flüssigkeit entstand, und dass auch eine wesentliche, nach völliger Aufzehrung des Metalls erfolgende Gasentbindung nicht zu beobachten war, sofern bei 20° bis 25° gearbeitet wurde und das Volumen der zur Anwendung gelangenden, verdünnten Säure im Verhältniss zur Menge des Chroms nicht sehr gross war.

von geringem specifischen Gewicht für kurze Zeit am Orte seiner Abscheidung adhärirenden Siliciumoxyd vermuthet werden, wenn nicht die Thatsache dagegen spräche, dass W. Ostwald bei der Auflösung von Eisen und Mangan, die beide auch nicht siliciumfrei gewesen sein dürften, keine periodischen Erscheinungen wahrnahm.

Andererseits ist es aber auch recht wohl denkbar, ja auf Grund einiger Beobachtungen sogar wahrscheinlich, dass bei der Auflösung des Chroms das Siliciumoxyd in statu nascendi die Ueberführung des Chromchlorürs in Chromchlorid bedeutend rascher zu vermitteln vermag, als wenn es, fertig gebildet, durch die unterminirende Thätigkeit der Säure in die Lösung gelangt. Da nun, zumal bei Anwendung von Chrom in Form eines Stückchens, das Siliciumoxyd jedenfalls nicht ununterbrochen, sondern nur in den Momenten entsteht, in welchen die Salzsäure bis zu einem der im Metall in geringer Menge und vielleicht gleichmässiger Vertheilung[1]) eingebetteten Chromsilicidpartikel vorgedrungen ist, wird die Bildung des Chromchlorids, und damit auch die Wasserstoffentwicklung bald schneller, bald langsamer erfolgen.

Es ist weiterhin nicht zu verkennen, dass dieser sich nebenher vollziehende Uebergang des Chromchlorürs in Chromchlorid und die von W. Ostwald untersuchten Schwingungserscheinungen vielfach von den nämlichen Umständen in gleichem Sinne beeinflusst werden. So bewirkt nach dem genannten Forscher abnehmende Concentration der Säure eine Zunahme der Periodendauer[2]), steigende Temperatur eine Abnahme derselben und schliesslich das Verschwinden der Wellen.[3]) Gewissermaassen in Parallele hiermit lassen sich die Thatsachen stellen, dass der zu Chromchlorid führende Umwandlungsprocess, welchem das bei der Einwirkung von Salzsäure auf

[1]) Eine ungleichmässige Vertheilung des Chromsilicids könnte dann die Erscheinung zeitigen, welche W. Ostwald thatsächlich einmal bei der Auflösung von 0,15 Grm. des Chroms in 10 Ccm. zweifach-normaler Salzsäure beobachtete (Abhandlung Nr. II, S. 73): Während der Auflösung des Metalls gab sich die Bethätigung verschiedener Schichten desselben durch das Zutagetreten schneller schwingender Stellen deutlich zu erkennen.

[2]) A. a. O. Abhandlung Nr. IV, S. 236.

[3]) A. a. O. Abhandlung Nr. IV, S. 237, 238; ferner E. Brauer, Ztschr. f. phys. Ch. 38, 469.

das Chrom entstehende Chromchlorür unterworfen ist, sich in verdünnter Lösung etwas langsamer vollzieht als in concentrirter, und in höherer Temperatur sogar eine Lähmung zu erfahren scheint.

Sofern dieser Vorgang wirklich von wesentlicher Bedeutung für das Zustandekommen der periodischen Schwankungen im Verlaufe der Wasserstoffentwicklung sein sollte, würde sich letzterer merklich anders gestalten müssen, wenn das bei der Auflösung des Chroms sich bildende Chromchlorür fortgesetzt entfernt, und dadurch dessen Ueberführung in Chromchlorid erschwert oder gänzlich verhindert würde. In der That berichtet E. Brauer[1]), dass die mit den Perioden in der Gasentbindung zusammenfallenden regelmässigen Aenderungen im elektrischen Verhalten des Chroms stark verzögert werden, ja mitunter sogar völlig ausbleiben, wenn die Säure in raschem Strome an dem sich lösenden Chrom vorübergeführt wird.

Wenngleich sich aus diesen Betrachtungen und den ihnen zu Grunde liegenden Ergebnissen der vorstehenden Untersuchung durchaus kein Beweis dafür ergiebt, dass die bei der Behandlung des Chroms mit Salzsäure nebenher stattfindende Chromchloridbildung mit dem von W. Ostwald beobachteten Phänomen in ursächlichem Zusammenhang steht, so eröffnen dieselben doch vielleicht einen neuen Weg zur Erforschung jener so überaus merkwürdigen periodischen Erscheinungen bei der Auflösung des Chroms in Säuren.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Geheimen Rath Prof. Dr. Cl. Winkler für die gütige Ueberlassung von Zeit und Material, sowie für das meiner Arbeit in jeder Weise entgegengebrachte, liebenswürdige Interesse meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Chemisches Laboratorium der Kgl. Sächs. Bergakademie zu Freiberg, 5. Juni 1902.

---

[1]) A. a. O. S. 473.

Beiträge zur Kenntniss der Einwirkung halogensubstituirter Fettsäureester auf die Natriumverbindungen einiger gesättigter und ungesättigter Malonsäureesterderivate;

von

Max Guthzeit und **Max Engelmann.**[1])

(Aus dem I. Chemischen Universitäts-Laboratorium zu Leipzig.)

Diese Arbeit wurde im engsten Anschluss an die von C. Jahn, deren Resultate in der Abhandlung S. 1—15 mitgetheilt sind, unternommen und bildet eine nicht unwesentliche Ergänzung zum Kapitel der Substitutionsvorgänge zwischen Halogenfettsäureestern und Propen- sowie Propanpolycarbonsäureestern, die man ja auch als Methin- bezw. Methylenmalonsäureesterderivate auffassen kann.

Als hervorhebenswerthestes Ergebniss vorbeschriebener Untersuchungen hatte sich gezeigt, dass die Einführung des Essigsäureesterrestes sich leicht und glatt beim Propentetracarbonsäureester bewerkstelligen liess, während sie bei dem Propan- und Butanpentacarbonsäureester auf bisher unüberwindliche Schwierigkeiten stiess. Dieser so verschiedene Reactionsverlauf führte nun für die weiteren Studien zu folgenden leitenden Ueberlegungen. Man darf annehmen, dass wesentlich zwei Ursachen hierbei beeinflussend mitwirken. In allererster Linie dürfte der Gegensatz der elektrochemischen Natur von den zur Einwirkung gebrachten Stoffen als Gradmesser für die zu erzielende Umsetzung in Frage kommen und zweitens können sterische Verhältnisse dabei stark betheiligt sein. Selbstverständlich, und das wird wohl meistens der Fall sein, werden sich beide Motive gleichzeitig bethätigen.

Um nun zunächst die beeinflussende Wirkung der ersteren Art zu prüfen, schienen folgende Versuche angezeigt. Isaconitsäureester:

---

[1]) Inaug.-Dissert. 1901.

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ \dot{C}H-COOC_2H_5 \\ \dot{C}H \\ \| \\ \dot{C}H-COOC_2H_5 \end{array}$$

ist zweifellos weniger saurer Natur, als der Dicarboxylglutaconsäureester, und noch abgeschwächteren negativen Charakter besitzt der Monocarboxylglutarsäureester:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ \dot{C}H-COOC_2H_5 \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}H_2-COOC_2H_5 \end{array} ;$$

so wurden denn zunächst diese beiden Ester dem Substitutionsversuch gegenüber der nicht stark positiven $-CH_2COOC_2H_5$-Gruppe unterworfen.

Nachdem hier glatte Umsetzung erzielt war, wurde ein Versuch zur Prüfung des Auftretens etwaiger sterischer Hinderungsgründe gemacht, d. h. der Malonsäureester-Rest $-CH(COOC_2H_5)_2$ zur Reaction mit Dicarboxylglutaconsäureester gebracht.

Als auch hier, eigentlich wider Erwarten, normaler Umsetzungsverlauf constatirt war, wurde nun der schon in der vorigen Abhandlung beschriebene, vom Butenpentacarbonsäureester ausgehende Weg zum Pentanhexacarbonsäureester zu gelangen, der hier aber nicht zum Ziele geführt hatte, nochmals beschritten und war unter den jetzt eingeschlagenen Versuchsbedingungen auch wirklich erfolgreich.

Nach Kenntnissnahme der Eigenschaften dieses Esters wurden dann endlich die Versuche zur directen Ersetzung der beiden entocarbonylen Wasserstoffatome im Dicarboxylglutarsäureester durch die Essigesterreste ebenfalls wiederholt und unter Einhaltung neuer Vorsichtsmaassregeln doch noch ermöglicht. Zugleich konnte dabei die interessante Beobachtung der Entstehung von $\omega\alpha_2\omega'$-Propantetracarbonsäureester (Isallylentetracarbonsäureester) gemacht werden. Doch bleibt der Mechanismus seiner Bildung an dieser Stelle noch unaufgeklärt; sicher aber wird dadurch die Ausbeute an $\omega\alpha_2\alpha_2'\omega'$-Pentanhexacarbonsäureester stark geschmälert.

Anschliessend wurde dann noch die Einwirkung von

Monochlormalonsäureester auf Dicarboxylglutarsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat studirt und hierbei das vollständige Versagen der Substitution festgestellt.

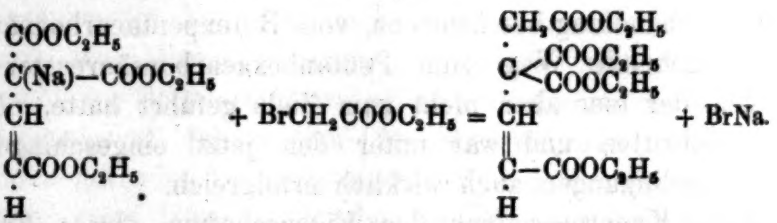
Dagegen liess sich ein Säureester mit langer Kohlenstoffkette, d. h. der Propionsäureesterrest ziemlich glatt incorporiren. Den Schluss der Abhandlung bilden einige Beobachtungen, die bei der Condensation des Malonsäureesters mit Formaldehyd nach der Knoevenagel'schen Methode gemacht wurden.

Ferner sei hier noch bemerkt, dass bei den nachstehend beschriebenen Versuchen statt des vorher angewandten Chloressigsäureesters, der gebromte Ester benutzt wurde, da er bei den studirten Reactionen besser zu wirken schien.

Experimenteller Theil.

Einwirkung von Bromessigsäureester auf Isaconitsäureester.

Die Umsetzung vollzog sich bei Anwendung von Natriumäthylat normal unter Bildung von $\omega_1\alpha_2\Delta\omega_1'$-Butentetracarbonsäureester:



Zu einer Lösung von 1 Grm. Natrium in 15 Ccm. Alkohol wurden nach dem Erkalten 12 Grm. Isaconitsäureester, der nach Guthzeit[1]) und Laska dargestellt war, hinzugefügt. Die alkoholische Lösung erwärmte sich hierbei sehr stark und bald schied sich ein dunkelgelb gefärbter Brei der Natriumverbindung ab. Nun wurden 8 Grm. Bromessigsäureester zugegeben und im Wasserbade bis zur neutralen Reaction erwärmt, die nach vier Stunden eingetreten war. Nach Aufnahme in Aether und Wasser, Trennung der Aetherschicht und

---

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 404 (1898).

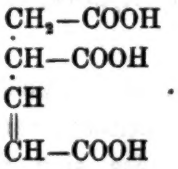
Verdunsten des letzteren hinterblieb ein Oel, welches unter 12 Mm. Druck destillirt, einen geringen Vorlauf bis 212° und die Hauptmenge zwischen 210°—225° übergehen liess. Durch nochmaliges Fractioniren (unter 14 Mm. Druck) konnte der Siedepunkt enger begrenzt werden (216°—218°).

1. 0,1469 Grm. lieferten 0,0910 Grm. H_2O und 0,3002 Grm. CO_2.
2. 0,1670 Grm. lieferten 0,1055 Grm. H_2O und 0,3400 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
C_{16}	55,82	55,73	55,52 %
H_{24}	6,97	6,89	7,02 „.

Die gefundenen Procentzahlen stimmen zwar sehr gut mit der Theorie überein, besagen aber hier nicht mit Sicherheit das Vorliegen des erwarteten Esters, da sie auch genau die des Isaconitsäureesters sind. Der Nachweis konnte aber durch die hydrolytische Zersetzung herbeigeführt werden, da die entsprechenden beiden Tricarbonsäuren sich um etwa 1,5% im Kohlenstoffgehalt unterscheiden. Der höhere Siedepunkt des entstandenen Produkts gegenüber dem des Isaconitsäureesters (176°—177° unter 18 Mm. Druck) (a. a. O.) sprach allerdings auch schon für den eingetretenen Essigesterrest. Die Ausbeute betrug im Durchschnitt ca. 70% der Theorie.

Ueber $\omega_1 \alpha_1 \Delta \omega_1'$-Butentricarbonsäure,



5 Grm. des so erhaltenen Esters wurden im oben zugeschmolzenen Fractionskolben am Rückflusskühler mit 50 Ccm. 10procent. Salzsäure erhitzt bis eine klare Lösung entstanden war und sich keine Kohlensäure mehr entwickelte. Nach dem Eindunsten der Flüssigkeit auf dem Wasserbade erstarrte sie bei kurzem Stehenlassen im Vacuumexsiccator über Natronkalk. Die Rohmasse, auf einer Thonplatte ausgebreitet und dann aus Aether, worin sie schwer löslich war, umkrystallisirt oder in wenig Aceton gelöst und durch Chloroform zur allmähligen Ausscheidung gebracht, schmolz nun bei 148°.

Die Analysenwerthe entsprachen der Zusammensetzung der obigen Säure:

1. 0,1664 Grm. gaben 0,0660 Grm. H_2O und 0,2702 Grm. CO_2.
2. 0,1554 Grm. gaben 0,0610 Grm. H_2O und 0,2551 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
C_7	44,68	44,29	44,70 %
H_8	4,26	4,40	4,36 „ .

Die Ausbeute an dieser Butentricarbonsäure ist fast quantitativ. Von ihren Eigenschaften ist noch erwähnenswerth, ausser ihrer grossen Leichtlöslichkeit in Wasser und Aceton, ihre Schwerlöslichkeit in Aether, Benzol und Chloroform. Ihre neutrale Ammoniaklösung giebt Niederschläge mit löslichen Silber-, Blei- und Kupfersalzen.

Einwirkung von Bromessigsäureester auf Monocarboxylglutarsäureester.

Die Reaction verlief auch hier in analoger Weise, wie beim Isaconitsäureester, und gab in einer Ausbeute von etwa 60% der Theorie den

$\omega_1 \alpha_2 \omega_1'$-Butantetracarbonsäureester:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ \dot{C}(Na)-COOC_2H_5 \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}H_2-COOC_2H_5 \end{array} + BrCH_2COOC_2H_5 = \begin{array}{l} CH_2COOC_2H_5 \\ \dot{C}<^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5} \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}H_2-COOC_2H_5 \end{array}$$

Der Monocarboxylglutarsäureester, welcher zuerst von Emery[1]) aus β-Jodpropionsäureester und Natriummalonsäureester dargestellt wurde, liess sich in Uebereinstimmung mit den Angaben von Guthzeit und Laska[2]) durch Reduction des Isaconitsäureesters mittelst Zinkstaub in Eisessiglösung bequem und gut gewinnen. Siedepunkt gefunden 161° unter 12 Mm. Druck (früher a. a. O. 171° unter 18 Mm.).

Die Einwirkung zwischen den beiden Ingredientien geschah in derselben Weise, wie oben angegeben.

Die Reaction verlief ziemlich heftig und war Neutralität

---

[1]) Ber. 24, 282 (1891).

[2]) Dies. Journ. [2] 58, 431 (1898).

schon nach einstündigem Erwärmen eingetreten. Die Destillation des durch Aetheraufnahme u. s. w. erhaltenen Oeles führte zu einer zwischen 200°—205° unter 15 Mm. Druck übergehenden farblosen Flüssigkeit, die auch durch starkes Abkühlen nicht zum Erstarren zu bringen war.

Folgende Analysenzahlen wurden erhalten:

1. 0,1834 Grm. gaben 0,1235 Grm. H_2O und 0,3700 Grm. CO_2.
2. 0,1420 Grm. gaben 0,0958 Grm. H_2O und 0,2875 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
C_{16}	55,49	55,02	55,22 %
H_{26}	7,51	7,48	7,45 „.

Zur weiteren Sicherstellung der Constitution wurde der Ester verseift.

Ueber $\omega_1 \alpha_1 \omega_1'$-Butantricarbonsäure,

$$\begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ CH-COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2-COOH \end{array}$$

Durch Erhitzen des Esters mit 10procent. Salzsäure wurde eine Säure erhalten, welche bei 118°—120° schmolz.

Die Analyse bestätigte die Reinheit der obigen Verbindung:

0,1317 Grm. gaben 0,0645 Grm. H_2O und 0,2134 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C_7	44,21	44,19 %
H_{10}	5,26	5,42 „.

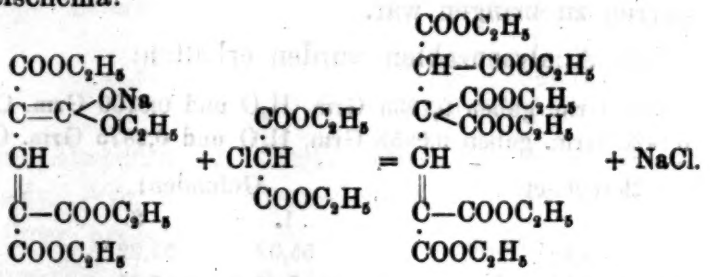
Diese Säure ist schon von Auwers[1]), Köbner und Meyenburg durch Anlagerung von Itaconsäureester an Natriummalonsäureester bei nachfolgender Verseifung des entstandenen Produkts gewonnen worden. Ihr damals angegebener Schmelzpunkt war 116°—120°. Die Säure zeigt sich leicht löslich in Aceton, dagegen sehr schwer löslich in Aether und Chloroform. Fällungen in der Ammoniumsalzlösung werden erhalten mit Kupfer-, Eisen-, Silber- und Bleisalzen.

---

[1]) Ber. 24, 2895 (1891).

Einwirkung von Monochlormalonsäureester auf Natriumdicarboxylglutaconsäureester.

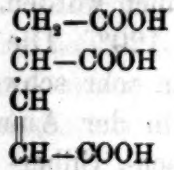
Den hier zu erwartenden Vorgang erläutert das folgende Formelschema:



Wenn nun auch nicht der $\omega_2 \alpha_2 \Delta \omega_2'$-Butenhexacarbonsäureester als solcher näher charakterisirt wurde, so liess sich durch das Studium des Verseifungsprodukts sein Vorliegen sicherstellen.

Der Versuch wurde mit trockner Natriumverbindung und einem Ueberschuss von Chlormalonsäureester ausgeführt. Nach einstündigem Erhitzen im Paraffinbade auf 160° war die Umsetzung beendet. Das Reactionsgemisch wurde nach dem Abfiltriren des Chlornatriums der fractionirten Destillation (unter 15 Mm. Druck) unterworfen. Zuerst ging der überschüssig zugesetzte Chlormalonsäureester über, sodann stieg die Temperatur schnell bis auf 230°. Von dem weiteren Erhitzen musste jedoch abgesehen werden, da sich der Kolbeninhalt stark zu zersetzen begann. Dieser wurde nun zur Entfernung dunkel gefärbter Produkte in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler gekocht und nach dem Abdampfen des Alkohols sogleich in bekannter Weise mit verdünnter Salzsäure verseift.

Hatte sich im Sinne der obigen Formeln der hexacarboxylirte Ester gebildet, so musste nun die bei 148° schmelzende $\omega_1 \alpha_1 \Delta \omega_1'$-Butentricarbonsäure:



entstanden sein, welche schon (siehe oben) durch Hydrolyse des $\omega_1 \alpha_2 \Delta \omega_1'$-Butentetracarbonsäureesters erhalten wurde.

Nach 48stündigem Erhitzen war die Verseifung beendet, da keine Kohlensäure mehr nachweisbar war. Die salzsaure Flüssigkeit wurde bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Nach kurzem Stehen über Natronkalk verwandelte sich das Oel in eine krystallinische Masse, aus welcher durch die übliche Reinigungsmethode Krystalle vom Schmelzp. 148° resultirten, die bei der Analyse die richtige Zusammensetzung zeigten.

0,1427 Grm. gaben 0,0560 Grm. H_2O und 0,2335 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C_7	44,67	44,62 %
H_8	4,26	4,36 „ .

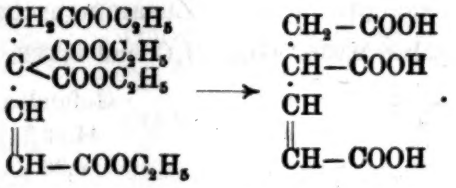
Einwirkung von Bromessigsäureester auf Natriumdicarboxylglutaconsäureester.

Diese Reaction war schon unter Anwendung von Chloressigsäureester (siehe die frühere Abhandlung Seite 10) studirt worden und sind auch an jener Stelle die Umsetzungsgleichungen angegeben, nach welchen nun nochmals die Darstellung des Pentanhexacarbonsäureesters versucht werden sollte.

Da hier manche die früheren Angaben ergänzende und von ihnen abweichende Beobachtungen gemacht werden konnten, so scheint es practisch, theilweise etwas ausführlicher auf die Gewinnung der fraglichen Produkte einzugehen.

25 Grm. Natriumdicarboxylglutaconsäureester wurden in einem Rundkolben mit so viel Bromessigsäureester versetzt, dass eine ziemlich dünnflüssige Masse entstand und nun im Paraffinbade auf 150° erhitzt. Nach zweistündigem Erwärmen war die gelbe Farbe der Natriumverbindung vollständig verschwunden und an ihrer Stelle hatte sich ein weisses Produkt (Bromnatrium) ausgeschieden. Das Reactionsgemisch wurde nun mit Wasser und Aether in bekannter Weise weiter behandelt. Bei der fractionirten Destillation unter 12 Mm. Druck ging, nach einem Vorlauf des unverändert gebliebenen Bromessigesters, die ganze Menge — ohne jede Zersetzung, wie sie früher sehr störend aufgetreten war — glatt zwischen 223°—224° über (vorher gefunden: 222°—225° unter 16 Mm.). Wahrscheinlich hatte zu langes Erhitzen im geschlossenen Rohr, was bei dem Chloressigsäureester nothwendig gewesen war, die genannten Uebelstände bedingt.

Die Verseifung des Esters, welche noch ausstand, wurde als wesentliches Charakterisirungsmittel nun auch ausgeführt und liess ohne Schwierigkeit, bei Anwendung der Salzsäuremethode, die schon (siehe Seite 107 und 110) auf zwei anderen Wegen erhaltene, bei 148° schmelzende $\omega_1 \alpha_1 \Delta \omega_1'$-Butentricarbonsäure gewinnen:



Die nun vorgenommene Reduction des Pentacarbonsäureesters mittelst Zinkstaub in Eisessiglösung geschah genau und mit gleich gutem Erfolge, wie ebenfalls in vorstehender Abhandlung beschrieben ist.

Der dickflüssige gesättigte Ester ging farblos über zwischen 218°—220° unter 12 Mm. Druck (frühere Angabe a. a. O. 220°—240° unter 12 Mm.).

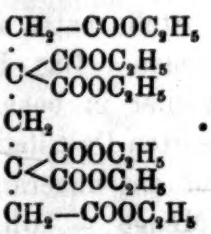
Folgende Analysenzahlen wurden erhalten:

0,1534 Grm. gaben 0,0970 Grm. H_2O und 0,3045 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C_{10}	54,54	54,13 %
H_{30}	7,18	7,02 „.

Einwirkung von Bromessigsäureester auf $\omega_1 \alpha_2 \omega_2'$-Butanpentacarbonsäureester.

Ueber $\omega_1 \alpha_2 \alpha_2' \omega_1'$-Pentanhexacarbonsäureester:



Wie am Schlusse der Abhandlung S. 1—15 geschildert wurde, konnte unter den damals eingehaltenen Versuchsbedingungen die Entstehung dieses Hexacarbonsäureesters nicht ermittelt werden.

Folgendes Verfahren führte zum Ziele:

10 Grm. Butanpentacarbonsäureester wurden zu einer erkalteten Lösung von 0,55 Grm. Natrium in absolutem Alkohol zugegeben und dann mit 5 Grm. Bromessigsäureester versetzt. Das Reactionsgemisch erwärmte sich ziemlich stark und war nach zweistündigem Erhitzen am Rücklaufkühler neutral. Nach dem Erkalten wurde zum Lösen des gebildeten Bromnatriums Wasser zugegeben, das abgeschiedene Oel nach bekannter Weiterbehandlung unter 12 Mm. Druck destillirt. Es wurden zwei Fractionen aufgefangen.:

I bis 220°,
II 220°—250°.

Beide waren fast gleich gross. Die letztere, deren Hauptmenge zwischen

230°—240°

überging, war sehr zähflüssig. Die im Kolben gebliebene, etwas dunkelgefärbte Masse erstarrte nach mehrtägigem Stehen zu kleinen blättrigen Krystallen.

Fraction II blieb auch in der Winterkälte flüssig, als aber eine Kleinigkeit des festen Produktes hinzugegeben wurde, verwandelte sie sich auch nach kurzer Zeit in einen ziemlich festen Krystallbrei. Um denselben von anhängendem Oel zu befreien, wurde er auf eine Thonplatte gestrichen. Die so erhaltene Krystallmasse zeigte sich in Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich, schwerer in Alkohol und in Ligroïn. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt die Verbindung in schönen perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 62° schmelzen.

Die Analysenzahlen entsprachen sehr gut der erwarteten Formel:

1. 0,1405 Grm. gaben 0,0910 Grm. H_2O und 0,2820 Grm. CO_2.
2. 0,1425 Grm. gaben 0,0913 Grm. H_2O und 0,2857 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
C_{23}	54,75	54,74	54,67 %
H_{36}	7,15	7,19	7,25 „ .

Zur weiteren Sicherstellung des neuen Esters wurde noch sein Molekulargewicht nach der Siedepunktserhöhungsmethode in Aether, als Lösungsmittel, bestimmt:

		I.	II.
L	Menge des Lösungsmittels . . .	14,9 — 14,9 Grm.	
δ	Menge der Substanz	0,3694—0,5435 Grm.	
Δ	Siedepunktserhöhung	0,108°—0,194°	
K	Konstante des Lösungsmittels . .	2110.	

Nach der Formel: $M = K \cdot \frac{\delta}{\Delta L}$ berechnet sich aus diesen Zahlen: $M = 488$ und 511.

Das für den Pentanhexacarbonsäureester verlangte Molekulargewicht beträgt 504, während sich für Butanpentacarbonsäureester 418 ergiebt.

Mithin ist in dem bei 62° schmelzenden Produkt das Vorliegen der ersteren Verbindung erwiesen.

Ueber $\omega_1 \alpha_1 \alpha_1' \omega_1'$-Pentantetracarbon- oder Methylendibernsteinsäure.

$$\begin{array}{l} CH_2-COOH \\ CH-COOH \\ CH_2 \\ CH-COOH \\ CH_2-COOH \end{array}$$

Die Hydrolyse des Esters wurde in der schon mehrfach erwähnten Weise mit 15-procent. Salzsäure vorgenommen. Nach 30stündigem Erhitzen hatte die Kohlensäureabspaltung aufgehört. Aus der auf dem Wasserbade stark eingedunsteten salzsauren Lösung schieden sich sehr bald gut ausgebildete warzenförmige Krystallaggregate ab. Nach Absaugen der Mutterlauge und Stehenlassen über Natronkalk bis zum Verschwinden des Salzsäuregeruchs wurde der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. Die Säure schmolz nun nicht ganz scharf bei 214°—216° unter Aufschäumen.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

1. 0,1767 Grm. gaben 0,0784 Grm. H_2O und 0,2825 Grm. CO_2.
2. 0,1666 Grm. gaben 0,0744 Grm. H_2O und 0,2656 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden: 1.	2.
C_9	43,55	43,60	43,48 %
H_{12}	4,83	4,93	4,95 „

Die Säure ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und in Aceton, nahezu unlöslich in Aether, Benzol und Chloro-

form. Ihre Ammoniumsalzlösung giebt weisse Fällungen mit Silbernitrat, Bleiacetat. Mit Zink- und Baryumsalzen Ausscheidungen nur beim Kochen, die sich beim Erkalten wieder auflösen. Kupfersulfat giebt einen grünen Niederschlag.

Dargestellt und analysirt wurde das Silbersalz:

Zu diesem Zwecke wurde die wässrige Lösung der Säure mit Kalilauge neutralisirt und mit etwas mehr, als der berechneten Menge Silbernitrat gefällt. Der weisse Niederschlag, erst im Vacuum über Schwefelsäure und dann bis zum constanten Gewicht bei 100° getrocknet, hatte den erwarteten Metallgehalt:

1. 0,2117 Grm. gaben 0,1349 Grm. Ag.
2. 0,3188 Grm. gaben 0,2026 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_9H_8O_4Ag_4$:	Gefunden:	
		1.	2.
Ag	63,90	63,72	63,55 %.

Einwirkung von Bromessigsäureester auf Dicarboxylglutarsäureester.

Nachdem der eben beschriebene Weg zum Ziele, d. h. zur Gewinnung des Pentanhexacarbonsäureesters geführt hatte, wurde nun der bis dahin fehlgeschlagene Versuch (siehe die Abhandlung S. 1—15) der directen Einführung des Essigesterrestes im Sinne des Formelschemas:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ \dot{C}Na-COOC_2H_5 \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}Na-COOC_2H_5 \\ \dot{C}OOC_2H_5 \end{array} + 2\,BrCH_2\dot{C}OOC_2H_5 = \begin{array}{l} CH_2COOC_2H_5 \\ \dot{C}<^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5} \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}<^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5} \\ CH_2-COOC_2H_5 \end{array}$$

nochmals unternommen.

Eine Aenderung der Versuchsbedingungen fand darin statt, dass an Stelle des gechlorten Essigesters nun der gebromte angewandt wurde und ferner Dicarboxylglutarsäureester, welcher nach der Methode von Guthzeit[1]) und Dressel aus Methylenjodid und Natriummalonsäureester dargestellt wurde. Das frühere Ausgangsmaterial war nach dem Knoevenagel'schen[2])

[1]) Ann. Chem. **256**, 174 (1889).
[2]) Ber. **19**, 1054 (1886).

Condensationsverfahren gewonnen. Weiter unten gegebene Auseinandersetzungen lassen die gehegte Vermuthung als berechtigt erscheinen, dass bei dieser Herstellungsart des Dicarboxylglutarsäureesters, trotz aller Vorsichtsmaassregeln, ein weniger reines Produkt erhalten wird, als nach dem älteren oben citirten Verfahren, daher wurde auf dieses zurückgegriffen. Den damaligen Angaben genau entsprechend, erzielte man eine Ausbeute bis über 80% der Theorie an constant bei 191° bis 193° (unter 12 Mm. Druck) siedendem Ester.

Auf Grund einer Anzahl neuer Vorversuche zwischen den oben genannten Stoffen, die auch schon, wenn auch meistens nur mit äusserst geringen Ausbeuten zu dem erwarteten, bei 62° schmelzenden Ester geführt hatten, ergab sich die bedeutungsvolle Erfahrung, dass die Ausbeute sehr von der Leitung des Einwirkungsprocesses abhing: je langsamer derselbe verlief, desto grösser war die Menge des gebildeten Pentanhexacarbonsäureesters.

So darf das folgende Verfahren als das relativ beste gelten:

Die alkoholische Natriumäthylatlösung wird mit der berechneten Menge Dicarboxylglutarsäureester versetzt und in einer Kältemischung (Eis und Kochsalz) bis unter 0° abgekühlt. Alsdann lässt man mittelst eines Capillarhebers den Bromessigsäureester in geringem Ueberschuss unter Umschütteln zufliessen. Das Reactionsgemisch bleibt nun stehen, so dass ganz allmählich Erwärmung bis auf Zimmertemperatur vor sich geht. Ist die Einwirkung nach zwölf Stunden noch nicht vollständig beendet, d. h. noch nicht Neutralität eingetreten, so erhitzt man auf dem Wasserbade bis dies eben der Fall ist. Nun dampft man den überschüssigen Alkohol ab und behandelt mit Wasser und Aether, in der gewöhnlichen oft beschriebenen Art weiter. Das im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknete Oel wurde nun fractionirt und der zwischen 225°—250° (unter 12 Mm. Druck) übergehende Antheil für sich aufgefangen. Er betrug durchschnittlich etwa 6 Grm. aus 20 Grm. Dicarboxylglutarester und bildete ein farbloses, ziemlich dickflüssiges Oel, welches für sich allein kaum zum Krystallisiren zu bringen war, aber beim Einimpfen mit einer Spur von reinem Pentanhexacarbonsäureester meistens sofort krystallinisch erstarrte. Dieser Brei von kleinen blättrigen

Krystallen wurde dann von anhängenden Oeltheilen durch Lagern auf Thon befreit und nun zweckmässig aus Ligroïn umkrystallisirt bis zum constanten Schmelzpunkt von 62°.

Die Analysenwerthe waren die des

Pentahexacarbonsäureesters.

0,1534 Grm. gaben 0,1002 Grm. H_2O und 0,3072 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C_{22}	54,75	54,60 %
H_{36}	7,15	7,25 „ .

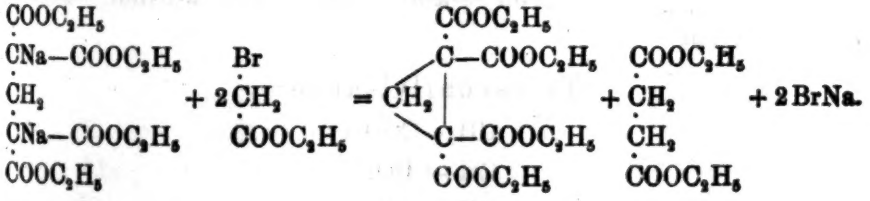
Die Ausbeute, welche vor der Verzögerung des Reactionsverlaufes durch Eiskühlung nur etwa 3% der Theorie betrug, steigerte sich bei obiger Ausführung doch bis auf etwa 20%.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass auch nochmals mit Chloressigsäureester unter den eben beschriebenen Versuchsbedingungen operirt wurde, aber dabei kaum so viel Pentanhexacarbonsäureester gewonnen wurde, um ihn als solchen zu identificiren.

Versuche zur Aufklärung entstandener Nebenprodukte.

Die selbst im günstigsten Falle immerhin geringe Ausbeute an Hexacarbonsäureester legte die Beschäftigung mit dieser Aufgabe nahe.

Ausser dem klargestellten Reactionsverlauf nach dem oben gegebenen Formelschema schien ein andrer im nachstehenden Sinne nicht unwahrscheinlich:



Hiernach hätte sich unter den Umsetzungsprodukten der schon bekannte Cyklotrimethylentetracarbonsäureester[1]) und Bernsteinsäureester finden müssen.

Keine von beiden Verbindungen konnte jedoch nach-

[1]) Dressel, Ann. Chem. 256, 194 (1889).

Condensationsverfahren gewonnen. Weiter unten gegebene Auseinandersetzungen lassen die gehegte Vermuthung als berechtigt erscheinen, dass bei dieser Herstellungsart des Dicarboxylglutarsäureesters, trotz aller Vorsichtsmaassregeln, ein weniger reines Produkt erhalten wird, als nach dem älteren oben citirten Verfahren, daher wurde auf dieses zurückgegriffen. Den damaligen Angaben genau entsprechend, erzielte man eine Ausbeute bis über 80% der Theorie an constant bei 191° bis 193° (unter 12 Mm. Druck) siedendem Ester.

Auf Grund einer Anzahl neuer Vorversuche zwischen den oben genannten Stoffen, die auch schon, wenn auch meistens nur mit äusserst geringen Ausbeuten zu dem erwarteten, bei 62° schmelzenden Ester geführt hatten, ergab sich die bedeutungsvolle Erfahrung, dass die Ausbeute sehr von der Leitung des Einwirkungsprocesses abhing: je langsamer derselbe verlief, desto grösser war die Menge des gebildeten Pentanhexacarbonsäureesters.

So darf das folgende Verfahren als das relativ beste gelten:

Die alkoholische Natriumäthylatlösung wird mit der berechneten Menge Dicarboxylglutarsäureester versetzt und in einer Kältemischung (Eis und Kochsalz) bis unter 0° abgekühlt. Alsdann lässt man mittelst eines Capillarhebers den Bromessigsäureester in geringem Ueberschuss unter Umschütteln zufliessen. Das Reactionsgemisch bleibt nun stehen, so dass ganz allmählich Erwärmung bis auf Zimmertemperatur vor sich geht. Ist die Einwirkung nach zwölf Stunden noch nicht vollständig beendet, d. h. noch nicht Neutralität eingetreten, so erhitzt man auf dem Wasserbade bis dies eben der Fall ist. Nun dampft man den überschüssigen Alkohol ab und behandelt mit Wasser und Aether, in der gewöhnlichen oft beschriebenen Art weiter. Das im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknete Oel wurde nun fractionirt und der zwischen 225°—250° (unter 12 Mm. Druck) übergehende Antheil für sich aufgefangen. Er betrug durchschnittlich etwa 6 Grm. aus 20 Grm. Dicarboxylglutarester und bildete ein farbloses, ziemlich dickflüssiges Oel, welches für sich allein kaum zum Krystallisiren zu bringen war, aber beim Einimpfen mit einer Spur von reinem Pentanhexacarbonsäureester meistens sofort krystallinisch erstarrte. Dieser Brei von kleinen blättrigen

Krystallen wurde dann von anhängenden Oeltheilen durch Lagern auf Thon befreit und nun zweckmässig aus Ligroïn umkrystallisirt bis zum constanten Schmelzpunkt von 62°.

Die Analysenwerthe waren die des

Pentahexacarbonsäureesters.

0,1534 Grm. gaben 0,1002 Grm. H_2O und 0,3072 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C_{23}	54,75	54,60 %
H_{36}	7,15	7,25 „ .

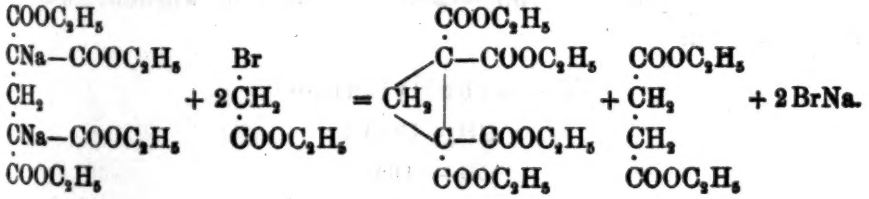
Die Ausbeute, welche vor der Verzögerung des Reactionsverlaufes durch Eiskühlung nur etwa 3% der Theorie betrug, steigerte sich bei obiger Ausführung doch bis auf etwa 20%.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass auch nochmals mit Chloressigsäureester unter den eben beschriebenen Versuchsbedingungen operirt wurde, aber dabei kaum so viel Pentanhexacarbonsäureester gewonnen wurde, um ihn als solchen zu identificiren.

Versuche zur Aufklärung entstandener Nebenprodukte.

Die selbst im günstigsten Falle immerhin geringe Ausbeute an Hexacarbonsäureester legte die Beschäftigung mit dieser Aufgabe nahe.

Ausser dem klargestellten Reactionsverlauf nach dem oben gegebenen Formelschema schien ein andrer im nachstehenden Sinne nicht unwahrscheinlich:



Hiernach hätte sich unter den Umsetzungsprodukten der schon bekannte Cyklotrimethylentetracarbonsäureester[1]) und Bernsteinsäureester finden müssen.

Keine von beiden Verbindungen konnte jedoch nach-

[1]) Dressel, Ann. Chem. 256, 194 (1889).

gewiesen werden, dagegen ist mit grosser Wahrscheinlichkeit, wie unten gezeigt wird, die Anwesenheit von

$\omega_2 \alpha_2 \omega_1'$-Propantetracarbonsäureester[1]),
(Isoallylentetracarbonsäureester),

$$\begin{array}{l} CH_2COOC_2H_5 \\ | \\ C<^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5} \\ | \\ CH_2-COOC_2H_5 \end{array}$$

anzunehmen.

Zu genanntem Zwecke wurden die niedrig siedenden Fractionen verschiedener Versuche vereinigt und nochmals im luftverdünnten Raume destillirt.

Der grösste Theil ging unter 12 Mm. Druck zwischen 190°—200° über. Der Antheil 195°—200° wurde für sich aufgefangen und analysirt.

1. 0,1785 Grm. gaben 0,1254 Grm. H_2O und 0,3712 Grm. CO_2.
2. 0,1605 Grm. gaben 0,1063 Grm. H_2O und 0,3185 Grm. CO_2.

	Berechnet für den obigen Ester:	Gefunden: 1.	2.
C_{15}	54,22	54,05	54,12 %
H_{24}	7,23	7,43	7,35 „.

Die Procentzahlen von Trimethylentetracarbonsäureester dagegen sind C 54,54 u. H 6,67! Ausserdem war das erhaltene Oel auch nicht zum Krystallisiren zu bringen, während der Trimethylenester leicht erstarrt und bei 43° schmilzt.

Von ausschlaggebender Bedeutung für die Auffassung als Isoallylentetracarbonsäureester muss aber die Hydrolyse des Restes der Fraction 195°—200° angesehen werden, welche zweifellos zur

Tricarballylsäure[2])

$$\begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ CH-COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array}$$

führte.

Die Verseifung wurde in gewöhnlicher Weise mit 10-procent. Salzsäure vorgenommen. Der Abdampfungsrückstand erstarrte

[1]) C. Bischoff, Ann. Chem. 214, 61 (1882).
[2]) C. Bischoff, a. a. O.

alsbald krystallinisch. Nach Reinigen der Säure durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Acetonchloroformlösung schmolz sie scharf bei 158°—159° und lieferte nachstehende Analysenwerthe:

1. 0,1658 Grm. gaben 0,0700 Grm. H_2O und 0,2748 Grm. CO_2.
2. 0,1550 Grm. gaben 0,0676 Grm. H_2O und 0,2327 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
C_6	40,90	40,76	40,94 %
H_8	4,54	4,69	4,84 „ .

Dieses Resultat spricht noch deutlicher gegen Trimethylendicarbonsäure (Schmelzp. 137° und Procentzahlen: C 46,15 und H 4,62). Zur weiteren Kennzeichnung der Säure wurden noch folgende Versuche angestellt: Sie wurde mit $\frac{n}{10}$ Kalilauge (Indicator: Phenolphtaleïn) titrirt und gab mit Tricarballylsäure übereinstimmende Resultate.

1. 0,0995 Grm. Säurelösung in Wasser erforderten

$$16{,}85 \text{ Ccm. } \frac{n}{10} \text{ KOH} = 0{,}0944 \text{ Grm.}$$

Berechnet für $C_6H_8O_6$ = 0,0949 Grm. KOH.

2. 0,1236 Grm. Säure erforderten

$$20{,}95 \text{ Ccm. } \frac{n}{10} \text{ KOH} = 0{,}1173 \text{ Grm.}$$

Berechnet für $C_6H_8O_6$ = 0,1179 Grm. KOH.

Ferner wurde noch die Dreibasicität und die Zusammensetzung durch eine Analyse des hergestellten Silbersalzes durchaus entsprechend der Tricarballylsäure constatirt.

1. 0,4966 Grm. gaben 0,0540 Grm. H_2O und 0,2655 Grm CO_2.
2. 0,2233 Grm. gaben 0,1443 Grm. Ag.

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
C_6	14,48	14,58	—
H_5	1,01	1,20	—
Ag_3	65,19	—	65,07 %.

Da nach Emery[1]) besonders charakteristisch für die Tricarballylsäure die Bildung einer Anhydridsäure vom Schmelzpunkt 132° bei Behandlung mit Acetylchlorid sein soll, so wurde auch dieser Versuch mit der fraglichen Säure vorgenommen und gleiches Verhalten festgestellt.

[1]) Ber. 24, 596 (1891).

Auf Grund all dieser Erscheinungen muss man die auf vorbeschriebenem Wege erhaltene Säure als identisch mit Tricarballylsäure betrachten. Zu bemerken ist noch, dass bei der Verarbeitung von 30 Grm. Dicarboxylglutarsäureester in der Kälte etwa 2,5 Grm. jener Säure, bei Nichtkühlung wesentlich mehr, isolirt werden konnten.

Hingewiesen mag darauf werden, dass für den Ester, aus welchem durch Verseifung diese Säure entstand, ausser dem Isoallylensäureester auch noch sein Isomeres vom Siedepunkt 203°—204° unter 18 Mm., ebenfalls von Emery[1]) dargestellt:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ CH-COOC_2H_5 \\ CH-COOC_2H_5 \\ CH_2-COOC_2H_5 \end{matrix},$$

in Frage käme.

Sein Vorliegen ist aber ziemlich unwahrscheinlich, da das noch vorhandene entocarbonyle Methinwasserstoffatom bei Gegenwart von Natriumäthylat und Halogenessigester doch wohl noch weitere Ersetzung erlitten hätte.

Uebrigens ist die Entstehung beider Ester aus den Einwirkungsreagentien gleich schwierig zu erklären.

Mit dem allerdings kaum möglichen Umstand rechnend, dass der zur Reaction gebrachte Dicarboxylglutarsäureester (wie oben erwähnt aus Methylenjodid und Malonsäureester dargestellt) noch gewisse Mengen von letzterem enthalten habe, wobei dann die fragliche Nebenumsetzung unter dem Einfluss von Natriumäthylat und Bromessigsäureester leicht verständlich würde, wiederholten wir den Versuch mit reducirtem[2]) Dicarboxylglutaconsäureester. Aber auch dieser nun zweifellos reinste Dicarboxylglutarsäureester ergab das gleiche Resultat.

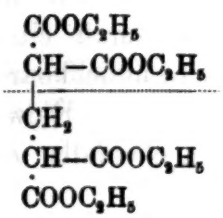
So bleibt kaum eine andere Deutung übrig für die Entstehung des Isoallylentetracarbonsäureesters, als sie durch Spaltung der Kohlenstoffkette entweder des $\omega_2\omega_2'$-Propantetracarbonsäureesters selbst oder des erst gebildeten $\omega_1\alpha_2\alpha_2'\omega_1'$-Pentanhexacarbonsäureesters im Sinne der mit einer punktirten Linie bezeichneten Formelbilder zu erklären:

---

[1]) Ber. 23, 3759 (1882).

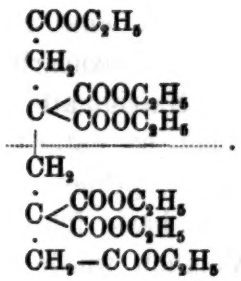
[2]) Guthzeit u. Dressel, Ann. Chem. 256, 172 (1889).

I



oder

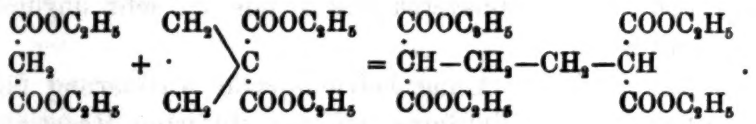
II



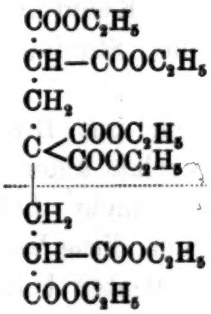
Aus beiden Spaltungsprodukten, sub I aus Malonsäureester und sub II aus Aethantricarbonsäureester kann, mit Natriumäthylat und Bromessigsäureester dann leicht Isoallylentetracarbonsäureester entstehen.

Hält man in der chemischen Litteratur Umschau nach etwaigen Analogievorgängen zur berechtigten Annahme einer derartigen Erklärungsweise, so scheinen dabei nur zwei Fälle in Betracht zu kommen.

Erstens die überraschende Beobachtung von W. A. Bone[1]) und W. H. Perkin, nach welcher mit Natriumäthylat schon bei gewöhnlicher Temperatur folgende Synthese vermittelt wird:



Zweitens die ebenfalls von W. H. Perkin[2]) und Bottomley veröffentlichte Reaction, bei welcher kochende Barythydratlösung den $\omega_2\beta_2\omega_2'$-Pentanhexacarbonsäureester unter Bildung von Glutarsäure verseift, wobei also im untenstehenden Formelschema an der punktirten Stelle eine Sprengung der Kohlenstoffkette stattgefunden haben muss:



[1]) Chem. Soc. 1895, S. 108.
[2]) Das. 1900, S. 294.

Im Hinblick auf diese höchst bemerkenswerthen Thatsachen würde ja eine Spaltung des von uns dargestellten $\omega_1 \alpha_2 \alpha_2' \omega_1'$-Pentanhexacarbonsäureesters durch ein alkalisches Reagens, wie Natriumäthylat, auch nicht undenkbar erscheinen.

Nahe lag es natürlich, nun auch die Einwirkung mit Barythydrat zu prüfen, die ja dann ebenfalls zur Aethantricarbonsäure hätte führen müssen.

Der Versuch wurde unternommen, ergab aber zunächst kein positives Resultat im angedeuteten Sinne. Da aber auch keine Pentanhexa- oder tetracarbonsäure isolirt werden konnte, so spricht das sehr für einen anomalen Zersetzungsverlauf. Aus Materialmangel war der Versuch nur in kleinen Verhältnissen ausgeführt und werden hier neue Untersuchungen anzuknüpfen haben.

Ferner wurde noch das Verhalten von Natriumäthylat gegen Dicarboxylglutarsäureester in alkoholischer Lösung bei 0° oberflächlich studirt. Hier konnte keine Bildung von Malonsäureester nachgewiesen werden. Nur zeigte sich, dass ein grosser Theil des Esters verseift worden war, ein Umstand, der bei den Substitutionsversuchen sicher als sehr ungünstiges Moment mitwirkt.

So konnte leider keine befriedigende Aufklärung für die Bildung der Tricarballylsäure bei der studirten Reaction bisher erbracht werden.

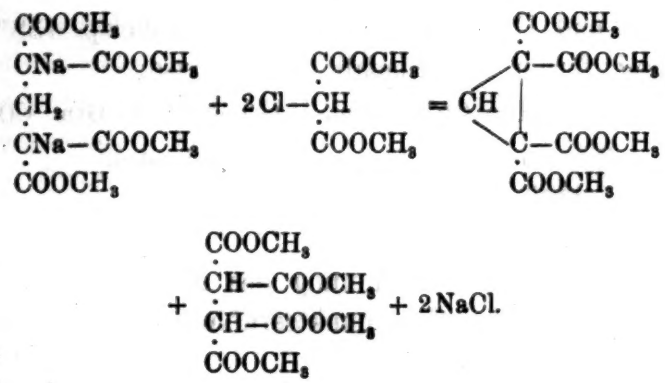
Einwirkung von Monochlormalonsäureester auf Dicarboxylglutarsäureester.[1])

Zur Erweiterung der Kenntnisse über Substitutionsvorgänge schien auch das Studium dieser Reaction von Interesse.

Nach den Erfahrungen mit Bromessigsäureester durfte man auf einen normalen Verlauf unter Bildung von $\omega_2 \alpha_2 \alpha_2' \omega_2'$-Pentanoctocarbonsäureester nicht hoffen. Der Erfolg des Experimentes bestätigte auch diese Vermuthung und führte zu der nachstehend veranschaulichten Umsetzung:

---

[1]) Bemerkung: Wegen eventuell leichterer Charakterisirung der Produkte wurde dieser Versuch mit methylirten Estern vorgenommen.



Die Mischung von Natrium in Methylalkohol mit Dicarboxylglutarsäuremethylester[1]) (Schmelzp. 48°—48,5°) und mit Chlormalonsäuremethylester (Siedep. 208°—210°) geschah ohne künstliche Kühlung. Nach kurzem Erhitzen im Wasserbade reagirte das Gemisch neutral. Es wurde der überschüssige Methylalkohol verdampft, dann Wasser zugesetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Als Verdunstungsrückstand hinterblieb ein dickflüssiges Oel, welches sehr bald zu krystallisiren begann. Nach 14tägigem Stehen wurde die Krystallmasse auf dem Saugfilter von anhaftender Mutterlauge getrennt und nun mit Aether behandelt. Der unlöslich gebliebene Theil schmolz schliesslich constant bei 137°—138° und aus den Aetherauszügen krystallisirten allmählig grosse prismatische Nadeln vom Schmelzp. 73°.

Nach Stohmann[2]) und Kleber schmilzt Trimethylentetracarbonsäuremethylester bei 71°—72° und bestätigte die Analyse sein Vorliegen:

1. 0,1813 Grm. gaben 0,0840 Grm. H_2O und 0,3186 Grm. CO_2.
2. 0,1775 Grm. gaben 0,0816 Grm. H_2O und 0,3096 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
C_{11}	48,17	47,93	48,02 %
H_{14}	5,11	5,14	5,16 „.

In der in Aether schwer löslichen Substanz (Schmelzpunkt 137°—138°) wurde der Methylester der Aethantetracarbonsäure erkannt. Beweisend dafür war der von

[1]) Stohmann u. Kleber, dies. Journ. [2] 54, 476 (1891).
[2]) A. a. O.

Buchner[1]) und Dessauer bestimmte Schmelzp. 138° dieser Verbindung; ferner der Ausfall der Analyse:

0,1455 Grm. gaben 0,0709 Grm. H_2O und 0,2481 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C_{10}	45,80	45,56 %
H_{14}	5,34	5,41 „ .

Und endlich die Bestimmung des Molekulargewichts nach der Methode der Siedepunktserhöhung, wobei Essigäther als Lösungsmittel diente:

		1.	2.
L	Menge des Lösungsmittels	15,18	15,18 Grm.
δ	Menge der Substanz	0,4966	0,3995 Grm.
Δ	Siedepunktserhöhung	0,289°	0,250°
K	Konstante des Lösungsmittels	2680.	

$$\text{Nach } M = K\frac{\delta}{\Delta L}.$$

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_8$:	Gefunden:	
	I.	II.
262	269	282.

Einwirkung von β-Jodpropionsäureester auf Dicarboxylglutarsäureester.

Als Ausgangsmaterialien dienten auch hier die entsprechenden Methylester.

Nach den bisher gemachten Erfahrungen war ein normal verlaufender Umsetzungsvorgang:

$$\begin{array}{l} \dot{C}OOCH_3 \\ \dot{C}Na{-}COOCH_3 \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}Na{-}COOCH_3 \\ \dot{C}OOCH_3 \end{array} + 2J\dot{C}H_2{-}CH_2{-}COOCH_3 = \begin{array}{l} CH_2{-}CH_2{-}COOCH_3 \\ \dot{C}<^{COOCH_3}_{COOCH_3} \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}<^{COOCH_3}_{COOCH_3} \\ CH_2{-}CH_2{-}COOCH_3 \end{array} + 2NaJ$$

unter Bildung von $\omega_1\beta_2\beta_2'\omega_1'$-Heptanhexacarbonsäureester in keinem grossen Betrage zu erwarten. Unter den nachstehend beschriebenen Reactionsbedingungen — der auch hier voraussichtliche Vortheil des durch starkes Abkühlen verzögerten Umsetzungsprocesses war bei Ausführung dieses

[1]) Ber. 25, 1154 (1892).

Versuches noch nicht bekannt — betrug die Ausbeute an dem Hexacarbonsäureester etwa 10% der Theorie. Eine nähere Untersuchung von entstandenen Nebenprodukten war zunächst nicht beabsichtigt; es sollte eben nur festgestellt werden, ob sich der Eintritt der Propionsäureesterreste vollziehen liesse.

Zu einer auf Zimmertemperatur abgekühlten Lösung von 1,5 Grm. Natrium in 40 Ccm. absolutem Alkohol wurden zugegeben 9 Grm. Dicarboxylglutarsäuremethylester und 14 Grm. β-Jodpropionsäuremethylester, welcher nach V. Meyer's[1]) Angaben hergestellt war. Die nach zweistündigem Erhitzen neutrale Mischung wurde nun in üblicher Weise weiter behandelt. Bei der fractionirten Destillation ging der grösste Theil zwischen 170°—190° (unter 14 Mm. Druck) über, sodann stieg die Temperatur sehr schnell, wobei sich der Kolbeninhalt stark zu zersetzen begann. Dieser wurde nach dem Erkalten mit Methylalkohol herausgespült und letzterer im Luftstrom verdunstet. Es schieden sich kleine gut ausgebildete Krystalle ab, welche nach dem Umlösen aus Aether nun constant bei 87° schmolzen.

Die Elementaranalyse ergab die für den Heptanhexacarbonsäureester stimmenden Procentzahlen:

1. 0,1535 Grm. lieferten 0,0876 Grm. H_2O und 0,2870 Grm. CO_2.
2. 0,1672 Grm. lieferten 0,0958 Grm. H_2O und 0,3117 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
C_{19}	50,89	50,99	50,84 %
H_{28}	6,25	6,33	6,36 „.

Zur Sicherstellung des Vorliegens der dargestellten Verbindung wurde auch hier noch das Molekulargewicht bestimmt. Als Lösungsmittel diente Essigäther.

L	Menge des Lösungsmittels	15 Grm.
δ	Menge der Substanz	0,4674 Grm.
Δ	Siedepunktserhöhung	0,185°
K	Konstante des Lösungsmittels	2680.

Nach der Formel $M = K \cdot \frac{\delta}{\Delta . L}$ wurde gefunden 451, während die Theorie verlangt 448.

---

[1]) Ber. **21**, 24 (1888).

Mittheilung über einige bei der Darstellung von Dicarboxylglutarsäureester nach der Knoevenagel'schen Condensationsmethode sich bildende Nebenprodukte.

Im Laufe vorstehender Auseinandersetzungen wurde die Bemerkung ausgesprochen, dass man den Dicarboxylglutarsäureester leichter und sicherer in reiner Form erhält, wenn man ihn aus Methylenjodid und Natriummalonsäureester darstellt, als durch Condensation von Formaldehyd mit Malonsäureester bei Gegenwart von etwas Diäthylamin.

Zur Begründung dieser Behauptung sei Folgendes angeführt. Gelegentlich der anfänglich gehegten Absicht, das Ausgangsmaterial nach der Condensationsmethode herzustellen, wurde genau das am Anfange der früheren Abhandlung (Seite 1 bis 15) beschriebene Verfahren befolgt und konnten im Grossen und Ganzen die dort gemachten Angaben bestätigt werden.

Als ergänzende Beobachtung wurde aber weiter gefunden, dass bei Verarbeitung von 64 Grm. Malonsäureester aus dem Reactionsprodukt bei der Destillation eine Fraction vom Siedep. 230°—250° (unter 14 Mm. Druck) erhalten werden konnte, welche nach kurzer Zeit nahezu vollständig erstarrte. Nach dem Umkrystallisiren aus 80-procent. Alkohol schmolz das Produkt, nun hübsche ausserordentlich feine Nädelchen bildend, bei 53°—54° und betrug seine Menge 10 Grm. Die Analyse lieferte Zahlen, die auf die Formel $C_{23}H_{36}O_{12}$ sehr gut stimmten.

1. 0,1346 Grm. gaben 0,0867 Grm. H_2O und 0,2700 Grm. CO_2.
2. 0,1480 Grm. gaben 0,0990 Grm. H_2O und 0,2970 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
C_{23}	54,76	54,70	54,73 %
H_{36}	7,14	7,15	7,43 „.

Wir waren noch mit Untersuchungen zur Ermittelung der Constitution dieser Verbindung beschäftigt, als eine Veröffentlichung von F. Bottomley[1]) und W. H. Perkin über eingehendere Studien der Condensationsprodukte zwischen Formaldehyd und Malonsäureester erschien, nach welcher die genannten Forscher die Substanz vom Schmelzp. 53°—54° mit

[1]) Chem. Soc. 1900, S. 294.

genau all den von uns beobachteten Eigenschaften als $\omega_2\beta_2\omega_2'$-Pentanhexacarbonsäureester:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ CH-COOC_2H_5 \\ CH_2 \\ C<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} \\ CH_2 \\ CH-COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

erkannt und charakterisirt hatten.

In Uebereinstimmung mit jenen Angaben war auch von uns bei Verseifung mit Salzsäure die Bildung einer $\omega\beta_1\omega_1'$-Pentantricarbonsäure (Schmelzp. 113°—114°) nachgewiesen worden.

Zur näheren Kenntniss des obigen Esters hatten wir auch sein Verhalten gegen Ammoniak studirt und waren dabei zu einer Verbindung gelangt, die aufs Beste mit seinem Hexaamid in Beziehung zu bringen ist.

5 Grm. Ester wurden mit 25 Ccm. einer bei 0° gesättigten alkoholischen Ammoniaklösung im Rohre eingeschlossen und unter zeitweisem Durchschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Schon nach zwei Tagen begann eine Abscheidung von Krystallen. Als sich ihre Menge nicht weiter zu vermehren schien, wurde davon abfiltrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die Krystalle erwiesen sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht löslich und konnten in Folge dessen nicht weiter gereinigt werden. Im Schmelzröhrchen erhitzt, sintern sie oberhalb 210° zusammen und werden bei 230°—235° flüssig.

Bei der Analyse lieferten sie auf die Formel:

$CH(CONH_2)_2-CH_2-C(CONH_2)_2-CH_2-CH(CONH_2)_2$

stimmende Werthe:

1. 0,1730 Grm. gaben 0,0814 Grm. H_2O und 0,2513 Grm. CO_2.
2. 0,1708 Grm. gaben 0,0877 Grm. H_2O und 0,2495 Grm. CO_2.
3. 0,1230 Grm. gaben 27,15 Ccm. N bei 754 Mm. und 21°.

	Berechnet:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
C_{11}	40,00	39,62	39,84	—
H_{18}	5,45	5,23	5,70	—
N_6	25,45	—	—	24,92 %

Ferner sei noch darauf hingewiesen, dass Bottomley und Perkin bei ihren Studien in den ersten zwischen 100° bis 180° unter 15 Mm. übergehenden Destillationsantheilen neben Malonsäureester auch noch dessen sehr interessante Polymerisationsprodukte nachweisen konnten.

Im Hinblick auf alle diese Nebenprodukte, die bei der in Frage kommenden Methode isolirt wurden, unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass die Reindarstellung grösserer Mengen Dicarboxylglutarsäureester zweckmässiger nach der Methylenjodidmethode empfohlen werden muss.

Verschwiegen mag allerdings nicht werden, dass auch ganz geringe Mengen des bei 53°—54° schmelzenden Pentanhexacarbonsäureesters bei letztgenannter Darstellungsweise erhalten wurden, deren Bildungsschema jedenfalls das folgende ist:

$$\begin{array}{l} \dot{C}OOC_2H_5 \\ \dot{H}C-Na-COOC_2H_5 \\ \quad +CH_2J_2 \\ \dot{C}OOC_2H_5 \\ + \quad \dot{C}Na_2-COOC_2H_5 \\ \quad +CH_2J_2 \\ \dot{C}OOC_2H_5 \\ + \dot{H}C-Na-COOC_2H_5 \end{array} = 4NaJ + \begin{array}{l} \dot{C}OOC_2H_5 \\ \dot{C}H-COOC_2H_5 \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}H-COOC_2H_5 \\ \dot{C}OOC_2H_5 \end{array}.$$

Das sehr glatte Destilliren jedoch (meistens innerhalb von 2—3 Graden) des schon als Rohprodukt gewonnenen Dicarboxylglutarsäureesters, wobei nur gerade so viel von höher siedenden Antheilen im Fractionskölbchen zurückblieb, dass darin eben der Pentanester nachgewiesen werden konnte, spricht ganz entschieden zu Gunsten der letztgenannten Darstellungsweise.

Schlussbemerkungen.

Dem in der Einleitung Gesagten ist nur wenig hinzuzufügen.

Deutlich zeigt sich aus den erhaltenen Resultaten, dass die Substitutionsfähigkeit der hier studirten Ester:

1. $\begin{array}{l} \dot{C}OOC_2H_5 \\ \dot{C}H-COOC_2H_5 \\ \dot{C}H \\ \| \\ \dot{C}-COOC_2H_5 \\ \dot{C}OOC_2H_5 \end{array}$ 2. $\begin{array}{l} \dot{C}OOC_2H_5 \\ \dot{C}H-COOC_2H_5 \\ \dot{C}H \\ \| \\ \dot{C}H-COOC_2H_5 \end{array}$ 3. $\begin{array}{l} \dot{C}OOC_2H_5 \\ \dot{C}H-COOC_2H_5 \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} \\ \dot{C}H_2-COOC_2H_5 \end{array}$

4. $COOC_2H_5$
$\dot{C}H-COOC_2H_5$
$\dot{C}H_2$
$\dot{C}H_2-COOC_2H_5$

5. $COOC_2H_5$
$\dot{C}H-COOC_2H_5$
$\dot{C}H_2$
$\dot{C}H-COOC_2H_5$
$\dot{C}OOC_2H_5$

dem Essigsäurerest gegenüber wesentlich abhängt von ihrem elektrochemischen Gesammtcharakter, d. h. von der Festigkeit, mit der sie das Natrium gebunden enthalten. Von diesem Gesichtspunkte aus ist die obenstehende Reihenfolge angeordnet. Die Einführung der $CH_2COOC_2H_5$-Gruppe lässt sich um so weniger glatt vollziehen, je mehr die Säurenatur der Verbindung abnimmt. An letzter Stelle kommt der Dicarboxylglutarsäureester, was bei dieser Betrachtungsweise sehr verständlich erscheint, da von seinem Molekül gleichzeitig zwei Atome Natrium aufgenommen werden können, die aber nothwendigerweise nur sehr lose gebunden sind und daher zu Nebenumsetzungen leicht Veranlassung geben müssen.

Dass bei diesen Substitutionsversuchen sich zweckentsprechender der gebromte, als der gechlorte Essigsäureester verwenden liess, hat sicher seinen Grund in der weniger festen Bindung des Broms an den Essigesterrest, wodurch eine leichtere Umsetzung mit den Natriumesterverbindungen sich vollziehen kann.

Inwieweit sterische Hinderungen bei diesen Substitutionsvorgängen mitwirken, das bleibt dahingestellt. Möglicherweise wird durch sie bei der Reaction zwischen Chlormalonsäureester, Dicarboxylglutarsäureester und Natriumäthylat die alleinige Bildung von Cyklotrimethylen- und Acetylentetracarbonsäureester bedingt. Gegen diese Annahme spricht allerdings das Verhalten desselben gechlorten Esters gegen Natriumdicarboxylglutaconsäureester, wobei die Substitution nahezu ebenso glatt verläuft, wie mit Chloressigsäureester.

Als nächste Studienaufgabe ergeben sich Versuche zur Aufklärung der unter den oben beschriebenen Umständen höchst auffälligen Entstehung von Tricarballylsäure, bezw. ihrer Muttersubstanz.

Weiter soll dann auch das Verhalten von Säurechloriden zu Substitutionsversuchen bei den vorstehend studirten Propen- und Propanderivaten zum Gegenstande der Untersuchung gemacht werden.

Ueber arylsulfonirte Alkohole und arylsulfonirte Säuren;

von

J. Troeger und **Chr. Budde.**

(Mittheilung aus dem pharmaceutisch-chemischen Laboratorium der Herzoglich Technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Von R. Otto und H. Damköhler[1]) sind die ersten Repräsentanten von arylsulfonirten Alkoholen, nämlich der Phenylsulfonäthylalkohol $C_6H_5SO_2.CH_2.CH_2OH$ und der p-Tolylsulfonäthylalkohol $p.C_7H_7.SO_2.CH_2.CH_2OH$ dargestellt worden. Später hat der eine von uns in Gemeinschaft mit W. Voigtländer-Tetzner[1]) gelegentlich der Experimentaluntersuchung über die o-Toluolsulfinsäure noch den o-Tolylsulfonäthylalkohol beschrieben. Um zu solch sulfonirten Alkoholen zu gelangen, kann man entweder Aethylenchlorhydrin mit sulfinsaurem Salz umsetzen oder man kocht Aethylendiarylsulfon mit 33procent. Kalilauge, wobei unter Abspaltung von sulfinsaurem Salz arylsulfonirte Aethylalkohole entstehen. Beide Bildungsweisen werden durch nachstehende Gleichungen veranschaulicht.

I. $$\begin{matrix}CH_2.Cl\\|\\CH_2.OH\end{matrix} + R.SO_2Na = NaCl + \begin{matrix}CH_2.SO_2R\\|\\CH_2OH\end{matrix}.$$

II. $$\begin{matrix}CH_2.SO_2R\\|\\CH_2.SO_2R\end{matrix} + KOH = RSO_2K + \begin{matrix}CH_2.SO_2R\\|\\CH_2OH\end{matrix}.$$

Wir haben es uns nun zur Aufgabe gemacht, weitere Repräsentanten solcher sulfonirter Alkohole darzustellen und haben wir uns zu diesem Zwecke der an zweiter Stelle angeführten Methode bedient. Es sind deshalb als Ausgangsmaterialien die Aethylendiarylsulfone, die durchweg nicht bekannt waren, dargestellt worden und in dieser Arbeit näher

---

[1]) Ber. 18, 66 (Referate).

[2]) Dies. Journ. [2] 54, 528.

beschrieben. Zur Bereitung dieser Aethylendiarylsulfone waren sulfinsaure Salze nöthig, die zumeist nach der Methode von Gattermann aus Aminen mit Hilfe der Diazoverbindungen hergestellt wurden. Wie schon erwähnt, wurde nur die zweite Bildungsweise zur Bereitung der Arylsulfonäthylalkohole benutzt, nachdem sich die erste Bildungsweise, d. h. Umsetzung des Aethylenchlorhydrins mit sulfinsaurem Salz in der Metaxylolreihe als unbrauchbar erwiesen hatte. Um aber auch nach der zweiten Methode zum Ziele zu gelangen, genügte bloses Kochen der Aethylendiarylsulfone mit starker Kalilauge nicht in allen Fällen, weshalb zuweilen auch Erhitzen unter Druck angewandt werden musste. Wie nun aus dem experimentellen Theil der Arbeit ersichtlich, lässt sich in allen Aethylendiarylsulfonen die eine Sulfongruppe abspalten und durch Hydroxyl ersetzen, doch verlief der Process selten so glatt wie es bei dem Aethylendiphenylsulfon bezw. Ditolylsulfon der Fall ist. In vielen Fällen musste unter Druck gearbeitet werden und war die Ausbeute auch dann noch zuweilen recht mangelhaft. Wie schon R. Otto und H. Damköhler gezeigt haben, kann die Einwirkung der Kalilauge auf die Aethylendiarylsulfone auch noch in einem anderen als dem durch die Gleichung II angedeuteten Sinne erfolgen, d. h. unter Bildung von sogenannten Diäthyldiarylsulfonoxyden oder diarylsulfonirtem Aethyläther. So lieferte z. B. das Aethylendiphenylsulfon bei sehr langem Erhitzen mit concentrirter Kalilauge bei Wasserbadtemperatur das Diäthylendiphenylsulfonoxyd gemäss den Gleichungen:

$$\begin{matrix}CH_2.SO_2C_6H_5\\|\\CH_2.SO_2C_6H_5\end{matrix} + KOH = C_6H_5SO_2K + \begin{matrix}CH_2.SO_2C_6H_5\\|\\CH_2OH\end{matrix}.$$

$$2\left\{\begin{matrix}CH_2.SO_2C_6H_5\\|\\CH_2OH\end{matrix}\right\} - H_2O = \begin{matrix}CH_2.SO_2C_6H_5\\|\\CH_2\\\quad\diagdown\\\quad O\\\quad\diagup\\CH_2\\|\\CH_2.SO_2C_6H_5\end{matrix}.$$

Dass bei der Einwirkung von Kalilauge auf Aethylendiarylsulfon unter gewissen Bedingungen sowohl arylsulfonirte Alkohole als auch derartige Aether entstehen, beweist eine Arbeit, die

der Eine von uns in Gemeinschaft mit R. Otto[1]) veröffentlicht hat und aus der hervorgeht, dass bei Einwirkung von Kalilauge auf Aethylendiphenylsulfon bezw. Aethylendi-p-tolylsulfon derartige Gemische von Alkohol und Aether entstehen, die sich in diesem speciellen Falle sogar mechanisch trennen lassen. Dass auch, wenn man von anderen Aethylendiarylsulfonen ausgeht, solche Gemische von Alkohol- und Aetherderivaten bei der Einwirkung von Kalilauge zuweilen gebildet werden, beweisen die in dem experimentellen Theile der Arbeit angeführten Versuche.

Im Nachstehenden mögen zunächst die verschiedenen Aethylendiarylsulfone näher beschrieben werden; es soll fernerhin gezeigt werden, wie sich dieselben bei der Einwirkung von concentrirter Kalilauge verhalten.

Aethylendi-m-xylylsulfon, $C_{18}H_{22}S_2O_4 = [(CH_3)_2C_6H_3.SO_2.CH_2]_2$. Als Ausgangsmaterial diente m-Xylylsulfinsäure, die nach dem Verfahren von Gattermann aus m-Xylidin (1, 3, 4) bereitet wurde. Aus dieser wurde das Natriumsalz dargestellt und letzteres mit einer äquivalenten Menge Aethylenbromid in alkoholischer Lösung mehrere Tage lang im Wasserbad erhitzt. Nach vollendeter Umsetzung dunstet man den Alkohol ab, behandelt den Rückstand mit Wasser und krystallisirt den in Wasser unlöslichen Rückstand aus Alkohol um. Man gewinnt so das oben genannte Sulfon in Form rosettenartig angeordneter Krystallnadeln, deren Schmelzpunkt bei 163° liegt. Das Produkt ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol, schwer löslich in Aether.

Dass das vorliegende Reactionsprodukt ein Aethylendixylylsulfon ist, bestätigen die nachstehenden Analysen.

I. 0,2142 Grm. Substanz gaben 0,4594 Grm. CO_2, entsprechend 0,1253 Grm. C = 58,5 % C und 0,1128 Grm. H_2O, entspr. 0,01253 Grm. = 5,85 % H.

II. 0,246 Grm. Substanz gaben 0,5296 Grm. CO_2, entsprechend 0,1444 Grm. C = 58,7 % C und 0,135 Grm. H_2O, entspr. 0,015 Grm. H = 6,09 % H.

III. 0,1577 Grm. Subst. gaben 0,204 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,028 Grm. S = 17,75 % S.

---

[1]) Ber. 26, 944.

Berechnet auf die Formel $C_{18}H_{22}S_2O_4$:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C_{18} = 216 = 59,02 %		58,5	58,7	—
H_{22} = 22 = 6,01 „		5,85	6,09	—
S_2 = 64 = 17,48 „		—	—	17,75 %
O_4 = 64 = 17,48 „		—	—	—
366 = 99,99 %.				

Einwirkung von wässriger Kalilauge auf Aethylen-di-m-xylylsulfon. Erhitzt man das genannte Sulfon mit ca. 30procent. Kalilauge im Kölbchen über freier Flamme, so löst sich dasselbe und allmählich beginnt die Abscheidung eines öligen Produktes. Durch Ausäthern lässt sich dieser ölige Körper der erkalteten Flüssigkeit entziehen. Befreit man die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit Chlorcalcium durch Abdunsten vom Aether, so hinterbleibt ein Oel, das nach längerem Stehen zu einer halbfesten Masse erstarrt. Wird die alkalische, wässrige Flüssigkeit angesäuert, so kann man ihr mittelst Aether die als Nebenprodukt gebildete m-Xylylsulfinsäure (1, 3, 4) entziehen, die in ihren Eigenschaften völlig identisch ist mit der als Ausgangsmaterial bei der Darstellung des Disulfons verwendeten Säure. Dass in dem halberstarrten Oele kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch des erwarteten Alkohols $(CH_3)_2.C_6H_3.SO_2.C_2H_4OH$ und des aus diesem Alkohol durch Wasserabspaltung gebildeten Aethers vorliegt, ist aus den Analysen ersichtlich, die mit Produkten verschiedener Herkunft ausgeführt wurden. Das Produkt (I) ist bei gewöhnlichem Druck, das Produkt (II) durch Erhitzen im geschlossenen Rohre dargestellt worden.

Analysen des Produktes I.

I. 0,2388 Grm. Substanz gaben 0,5021 Grm. CO_2, entsprechend 0,1369 Grm. C = 57,3 % C und 0,1418 Grm. H_2O, entspr. 0,01575 Grm. H = 6,59 % H.

II. 0,2726 Grm. Substanz gaben 0,57 Grm. CO_2, entsprechend 0,1554 Grm. C = 57,01 % C und 0,1604 Grm. H_2O, entspr. 0,01782 Grm. H = 6,53 % H.

III. 0,2984 Grm. Substanz gaben 0,626 Grm. CO_2, entsprechend 0,1707 Grm. C = 57,2 % C und 0,1768 Grm. H_2O, entspr. 0,01964 Grm. H = 6,58 % H.

Analysen des Produktes II.

I. 0,303 Grm. Subst. gaben 0,6424 Grm. CO_2, entspr. 0,1752 Grm. C = 57,82 % C und 0,188 Grm. H_2O, entspr. 0,02088 Grm. H = 6,89 % H.

II. 0,2694 Grm. Substanz gaben 0,57 Grm. CO_2, entsprechend 0,1554 Grm. C = 57,75 % C und 0,1532 Grm. H_2O, entspr. 0,01702 Grm. H = 6,31 % H.

	Berechnet für die Formeln	
	$(C_8H_9.SO_2)C_2H_4.OH$:	$[C_8H_9SO_2C_2H_4]_2O$:
	$C_{10} = 120 = 56{,}07$ %	$C_{20} = 240 = 58{,}53$ %
	$H_{14} = 14 = 6{,}54$ „	$H_{26} = 26 = 6{,}34$ „
	$S = 32 = 14{,}95$ „	$S_2 = 64 = 15{,}60$ „
	$O_3 = 48 = 22{,}43$ „	$O_5 = 80 = 19{,}51$ „
	214 = 99,99 %	410 = 99,98 %.

Gefunden:	Produkt I			Produkt II	
	I.	II.	III.	I.	II.
C	57,3	57,01	57,2 %	57,82	57,75 %
H	6,59	6,53	6,58 „	6,89	6,31 „.

Diese Analysen zeigen, dass ein Gemisch des Alkohols und des entsprechenden Aethers entstanden ist und zwar enthält das unter Druck entstandene Produkt II mehr Aether als das bei gewöhnlichem Druck gebildete Produkt I. Diese Beimischung des Aethers, dessen Trennung von dem Alkohole sich nicht bewerkstelligen liess, erklärt sich dadurch, dass der zunächst gebildete Alkohol unter Wasserabspaltung theilweise in den Aether übergegangen ist gemäss der Gleichung:

$$2(C_8H_9SO_2.C_2H_4OH) - H_2O = [(C_8H_9SO_2.C_2H_4)_2O].$$

Auffallend ist nachfolgende Erscheinung. Das Aethylendi-m-xylylsulfon (Schmelzp. 163°) ergab, wie aus Vorstehendem ersichtlich, bei der Einwirkung von concentrirter Kalilauge ein Gemisch des betreffenden Alkohols und Aethers. Nun haben wir ferner ein Aethylendi-m-xylylsulfon vom Schmelzp. 146° bereitet, indem wir auf Aethylenbromid ein m-xylylsulfinsaures Salz in der oben beschriebenen Weise einwirken liessen, das nicht nach dem Verfahren von Gattermann, sondern nach der Methode von Otto und Schiller bereitet war. Als Ausgangsmaterial zur Bereitung des sulfinsauren Salzes hatte eine m-Xylolsulfonsäure gedient, über deren Herkunft wir im Ungewissen sind und deren Constitution sich leider nach Verarbeitung des Materials nicht mehr bestimmen liess. Diese m-Xylolsulfonsäure wurde in bekannter Weise ins Chlorid verwandelt und dieses dann nach der Methode von Otto und Schiller mittelst Zinkstaub ins sulfinsaure Salz umgesetzt. Das aus dem sulfinsauren Salze und Aethylenbromid resultirende

Aethylendixylylsulfon bildete eine krystallinische Substanz vom Schmelzp. 146°, unterscheidet sich also wesentlich im Schmelzpunkte von dem gleichnamigen Disulfon, das in der zuerst beschriebenen Weise gewonnen war. Dass in dem Körper vom Schmelzp. 146° ein Aethylendixylylsulfon vorliegt, bestätigte die Analyse, welche 58,6% C und 6% H ergab, während die Formel $C_{18}H_{22}S_2O_4$ verlangt 59,02% C und 6,01% H. Als nun dieses Aethylendi-m-xylylsulfon mit concentrirter wässriger Kalilauge erhitzt wurde, enthielt die alkalische Flüssigkeit eine Xylylsulfinsäure, die bei 55° schmolz. Als Hauptprodukt war ein öliger Bestandtheil gebildet, dessen Analyse 55,73% C und 6,9% H ergab, während ein Xylylsulfonäthylalkohol ($C_8H_9SO_2 \cdot C_2H_4OH$) 56,07% C und 6,54% H verlangt. Wenn auch die in diesem Falle angewandte m-Xylylsulfinsäure unter Umständen ein Gemisch von mehreren Isomeren darstellen kann, so ist doch immerhin die glatte Umwandlung des aus einem eventuellen Sulfinsäuregemisch gewonnenen Sulfons in den zugehörigen Alkohol überraschend. Leider liess sich wegen Mangel an Material die Frage nach der Constitution dieser Sulfinsäure bezw. eines Sulfinsäuregemisches nicht entscheiden, da der niedrige Schmelzpunkt der bei der Spaltung des Disulfons entstandenen Sulfinsäure zu wenig Anhalt giebt.

Aethylen-di-p-xylylsulfon, $C_{18}H_{22}S_2O_4$. Das zur Darstellung dieses Sulfons benutzte p-xylylsulfinsaure Salz wurde aus p-Xylidin nach dem Gattermann'schen Verfahren dargestellt. Das Sulfon erhält man aus dem sulfinsauren Salz und Aethylenbromid ganz analog der entsprechenden Metaverbindung. Beim Erkalten der alkoholischen Reactionsflüssigkeit scheidet sich das Aethylendi-p-xylylsulfon in Krystallnadeln vom Schmelzp. 174° ab.

0,2993 Grm. Subst. gaben 0,6425 Grm. CO_2, entsprechend 0,1752 Grm. C = 58,56% C und 0,1658 Grm. H_2O, entsprechend 0,0186 Grm. H = 6,21% H.

Berechnet auf $C_{18}H_{22}S_2O_4$:	Gefunden:
C = 59,02	58,56%
H = 6,01	6,21 „.

Einwirkung von wässriger Kalilauge auf das Aethylen-di-p-xylylsulfon. Wird das genannte Sulfon mit 30procent. Kalilauge im Kölbchen über freier Flamme

erhitzt, so löst sich das Sulfon und es scheidet sich ein öliger Bestandtheil in der alkalischen Flüssigkeit aus, den man durch Ausäthern entziehen kann. Wird die alkalische Flüssigkeit angesäuert, so entzieht Aether der sauren Flüssigkeit die p-Xylylsulfinsäure. Der ölige Antheil, nach dem Trocknen analysirt, ergab Werthe, die genau dem gewünschten p-Xylylsulfonäthylalkohol entsprechen von der Formel $C_8H_9SO_2.C_2H_4OH$. Der Alkohol bildet ein helles Oel.

0,2026 Grm. Substanz gaben 0,416 Grm. CO_2, entspr. 0,11345 Grm. C = 55,99 % C und 0,1198 Grm. H_2O, entsprechend 0,01331 Grm. H = 6,57 % H.

Berechnet auf $C_{10}H_{14}SO_3$:	Gefunden:
C = 56,07	55,99 %
H = 6,54	6,57 „.

Aethylen-di-ψ-cumylsulfon, $C_{20}H_{26}S_2O_4 = [CH_2SO_2C_6H_2(CH_3)_3]_2$. Das pseudocumylsulfinsaure Salz wurde nach dem Verfahren von Gattermann aus ψ-Cumidin gewonnen. In alkoholischer Lösung mit Aethylenbromid umgesetzt, liefert das sulfinsaure Salz das oben genannte Sulfon, das sich beim Erhitzen aus der alkoholischen Lösung abscheidet. Das Aethylendi-ψ-cumylsulfon bildet Krystallnadeln vom Schmelzp. 241° und entspricht, wie nachstehende Analyse zeigt, der obigen Formel.

0,2330 Grm. Substanz gaben 0,5206 Grm. CO_2, entspr. 0,14198 Grm. C = 60,93 % C und 0,1346 Grm. H_2O, entspr. 0,0149 Grm. H = 6,41 % H.

Berechnet auf $C_{20}H_{26}S_2O_4$:	Gefunden:
C = 60,91	60,93 %
H = 6,6	6,41 „.

Einwirkung von wässriger Kalilauge auf das Aethylen-di-ψ-cumylsulfon. Die Umsetzung dieses Sulfons mit 30procent. Kalilauge, welche die Darstellung des ψ-Cumylsulfonäthylalkohols, $C_9H_{11}SO_2.C_2H_4OH$, bezweckte, gelang weder bei gewöhnlichem Druck, noch im geschlossenen Rohre im Wasserbade; erst als das Sulfon mit der Lauge im geschlossenen Rohre auf 150° erhitzt wurde, trat Umsetzung ein, die zu einem Gemisch von dem genannten Alkohol und dem entsprechenden Aether führte. Eine Trennung dieser beiden Bestandtheile konnte nicht erzielt werden, es wurde deshalb das Gemisch direct der Analyse unterworfen.

I. 0,2330 Grm. Substanz gaben 0,5036 Grm. CO_2, entsprechend 0,13734 Grm. C = 58,94 % C und 0,1431 Grm. H_2O, entspr. 0,0159 Grm. H = 6,82 % H.

II. 0,1832 Grm. Substanz gaben 0,3954 Grm. CO_2, entsprechend 0,10783 Grm. C = 58,85 % C (Wasserbestimmung verunglückt).

Berechnet auf die Formeln

$C_9H_{11}SO_2C_2H_4OH$:		$(C_9H_{11}SO_2C_2H_4)_2O$:	
C_{11} = 132	= 57,89 %	C_{22} = 264	= 60,27 %
H_{16} = 16	= 7,01 „	H_{30} = 30	= 6,85 „
S = 32	= 14,03 „	S_2 = 64	= 14,61 „
O_3 = 48	= 21,05 „	O_5 = 80	= 18,26 „
228	= 99,98 %	438	= 99,99 %.

Gefunden:

I.	C = 58,94 %,	H = 6,82 %
II.	C = 58,85 „	— .

Die gefundenen Werthe liegen zwischen denjenigen, die sich für die Formeln des Alkohols und des daraus entstandenen Aethers ergeben.

Aethylen-di-α-naphtylsulfon, $C_{22}H_{18}S_2O_4 = [CH_2.SO_2C_{10}H_7]_2$. Die α-Naphtalinsulfinsäure, welche zur Gewinnung dieses Sulfons diente, wurde in der bekannten Weise durch Reduction aus dem α-Naphtalinsulfonchlorid mittelst Zinkstaub gewonnen. Erwärmt man das sulfinsaure Salz in alkoholischer Lösung mit der äquivalenten Menge Aethylenbromid, so beginnt sehr bald die Abscheidung des Sulfons in Krystallnadeln; schliesslich aber tritt ein Gleichgewichtszustand ein, so dass es sich empfiehlt, das abgeschiedene Sulfon durch Filtration von der Flüssigkeit zu trennen und durch weiteres Erhitzen des Filtrates das Sulfon abzuscheiden. Die Krystalle wäscht man zur Beseitigung von beigemengtem Halogennatrium mit Wasser nach und krystallisirt sie schliesslich aus Alkohol um. Man erhält so das Sulfon in Nadeln vom Schmelzp. 194°. Nachstehende Analysen bestätigen, dass das gewonnene Sulfon der obigen Formel entsprechend zusammengesetzt ist.

I. 0,2285 Grm. Substanz gaben 0,5364 Grm. CO_2, entsprechend 0,1463 Grm. C = 64,02 % C und 0,0894 Grm. H_2O, entspr. 0,009933 Grm. H = 4,34 % H.

II. 0,2230 Grm. Substanz gaben 0,5252 Grm. CO_2, entsprechend 0,1432 Grm. C = 64,21 % C und 0,093 Grm. H_2O, entspr. 0,01033 Grm. H = 4,63 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{22}H_{18}S_2O_4$:	Gefunden: I.	II.
C = 64,39	64,02	64,24 %
H = 4,39	4,34	4,63 „.

Einwirkung von wässriger Kalilauge auf Aethylen-di-α-naphtylsulfon. Erhitzt man das genannte Sulfon mit 30procent. Kalilauge im geschlossenen Rohre mehrere Tage lang bei Wasserbadtemperatur, so entsteht ein öliges Reactionsprodukt, welches der Flüssigkeit durch Ausäthern entzogen werden kann. Dass in diesem Produkte der α-Naphtylsulfonalkohol, $C_{10}H_7SO_2.C_2H_4OH$, ohne wesentliche Beimengungen des entsprechenden Aethers vorliegt, beweist nachstehende Analyse:

0,3288 Grm. Substanz gaben 0,7400 Grm. CO_2, entspr. 0,20182 Grm. C = 61,38 % C und 0,1528 Grm. H_2O, entsprechend 0,01697 Grm. H = 5,16 % H.

Berechnet auf $C_{12}H_{12}SO_3$:	Gefunden:
C = 61,01	61,38 %
H = 5,08	5,16 „.

Aethylen-di-β-naphtylsulfon, $C_{22}H_{18}S_2O_4 = [CH_2.SO_2C_{10}H_7]_2$. Wird β-naphtalinsulfinsaures Natrium, das analog dem α-naphtalinsulfinsaurem Salz aus β-Naphtalinsulfonchlorid gewonnen war, mit Aethylenbromid in wässrig alkoholischer Lösung erhitzt, so scheiden sich bereits nach kurzem Erhitzen Krystallnadeln ab. Da auch hier, wie bei der entsprechenden α-Verbindung, ein Gleichgewichtszustand eintritt, so wird auch hier am besten von Zeit zu Zeit das Reactionsprodukt abfiltrirt. Das gesammelte und mit Wasser nachgewaschene Produkt ist nach dem Trocknen analysenrein und zeigt den Schmelzp. 253°.

0,2666 Grm. Substanz gaben 0,6332 Grm. CO_2, entspr. 0,1727 Grm. C = 64,79 % C und 0,1032 Grm. H_2O, entsprechend 0,01146 Grm. H = 4,29 % H.

Berechnet auf $C_{22}H_{18}S_2O_4$:	Gefunden:
C = 64,39	64,79 %
H = 4,39	4,29 „.

Einwirkung von wässriger Kalilauge auf Aethylen-di-β-naphtylsulfon. Wird das Sulfon mit 30procent. Kalilauge im geschlossenen Rohre bei Wasserbadtemperatur mehrere

Tage lang erhitzt, so tritt schliesslich vollständige Umsetzung ein. Das ölige Reactionsprodukt lässt sich durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether, in dem es relativ schwer löslich ist, der alkalischen Flüssigkeit entziehen. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibt ein weisses, krystallinisches Pulver, das bei 88°—90° schmilzt. Dass das so gewonnene Produkt den β-Naphtylsulfonäthylalkohol, $C_{10}H_7SO_2.C_2H_4OH$, darstellt, beweist die nachstehende Analyse:

0,2660 Grm. Substanz gaben 0,600 Grm. CO_2, entspr. 0,1636 Grm. C = 61,50 % C und 0,1200 Grm. H_2O, entsprechend 0,01333 Grm. H = 5,01 % H.

Berechnet auf $C_{12}H_{12}SO_3$:	Gefunden:
C = 61,01	61,50 %
H = 5,08	5,01 „ .

Es ist also auch hier wie in der α-Reihe nur der Naphtylsulfonäthylalkohol entstanden ohne den betreffenden Aether.

Aethylen-di-p-chlorphenylsulfon, $C_{14}H_{12}S_2O_4Cl_2 = [CH_2SO_2C_6H_4Cl]_2$. Die zur Darstellung dieses Sulfons dienende p-Chlorbenzolsulfinsäure wurde nach der Gattermann'schen Methode aus p-Chloranilin bereitet. Durch Umsetzung des sulfinsauren Salzes mit Aethylenbromid in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur resultirte das Aethylen-di-p-chlorphenylsulfon, welches zum Theil bereits nach mehrstündigem Erhitzen aus der alkoholischen Lösung sich abschied. Das Sulfon bildet mikrokrystallinische Nadeln vom Schmelzp. 255°.

0,2610 Grm. Substanz gaben 0,4254 Grm. CO_2, entspr. 0,11602 Grm. C = 44,45 % C und 0,0828 Grm. H_2O, entsprechend 0,0092 Grm. H = 3,5 % H.

Berechnet auf $C_{14}H_{12}S_2O_4Cl_2$:	Gefunden:
C = 44,32	44,45 %
H = 3,16	3,5 „ .

Einwirkung von wässriger Kalilauge auf das Aethylen-di-p-chlorphenylsulfon. Wird das Sulfon mit 30procent. Kalilauge im geschlossenen Rohre bei Wasserbadtemperatur mehrere Stunden lang erhitzt, so wird das Sulfon unter Abspaltung von p-chlorbenzolsulfinsaurem Salz in den p-Chlorphenylsulfonäthylalkohol verwandelt. Der Alkohol bildet ein dickes bräunliches Oel, welches der Reactionsflüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether entzogen wird. Dass bei

dieser Umsetzung der reine p-Chlorphenylsulfonäthylalkohol, $(Cl)C_6H_4.SO_2.C_2H_4OH$, ohne Beimengung des Aethers entstanden ist, beweist die folgende Analyse:

0,1852 Grm. Substanz gaben 0,2992 Grm. CO_2, entspr. 0,0816 Grm. C = 44,06 % C und 0,066 Grm. H_2O, entsprechend 0,00733 Grm. H = 3,95 % H.

Berechnet auf $C_8H_9SO_3Cl$:	Gefunden:
C = 43,63	44,06 %
H = 4,09	3,95 „ .

Aethylen-di-p-bromphenylsulfon, $C_{14}H_{12}S_2O_4Br_2 = [CH_2SO_2C_6H_4Br]_2$. Als Ausgangsmaterial diente p-brombenzolsulfinsaures Salz, welches aus p-Brombenzolsulfonchlorid durch Reduction mit Zinkstaub gewonnen war. Lässt man Aethylenbromid auf brombenzolsulfinsaures Salz in alkoholischer Lösung reagiren, so tritt die Reaction sehr bald ein und das Reactionsprodukt scheidet sich krystallinisch ab. Da auch hier ein Gleichgewichtszustand eintritt, der die weitere Abscheidung des Sulfons verhindert, so ist es zweckmässig, von Zeit zu Zeit die Krystalle abzufiltriren und das Filtrat weiter zu erhitzen. Die Krystalle wäscht man mit Wasser, um beigemengtes Halogenmetall zu beseitigen. Der Schmelzpunkt des Sulfons liegt bei 261°.

0,2264 Grm. Subst. gaben 0,2972 Grm. CO_2, entspr. 0,081054 Grm. C = 35,8 % C und 0,0498 Grm. H_2O, entsprechend 0,00553 Grm. H = 2,44 % H.

Berechnet auf $C_{14}H_{12}S_2O_4Br_2$:	Gefunden:
C = 35,89	35,8 %
H = 2,56	2,44 „ .

Einwirkung von wässriger Kalilauge auf das Aethylen-di-p-bromphenylsulfon. Wird das Sulfon mit 30procent. Kalilauge im geschlossenen Rohre bei Wasserbadtemperatur mehrere Stunden lang erhitzt, so entsteht unter Abspaltung von brombenzolsulfinsaurem Salz der p-Bromphenylsulfonäthylalkohol. Derselbe scheidet sich als Oel in der alkalischen Flüssigkeit ab und lässt sich durch Aether der Flüssigkeit entziehen. Das anfangs ölige Produkt erstarrte beim Stehen zu einer krystallinischen Masse vom Schmelzpunkt 50°—52°.

Das Reactionsprodukt besteht, wie die nachstehende

Analyse zeigt, aus dem p-Bromphenylsulfonäthylalkohol, $C_6H_4(Br)SO_2.C_2H_4OH$, ohne Beimengung des Aethers.

0,2356 Grm. Substanz gaben 0,3110 Grm. CO_2, entspr. 0,08482 Grm. C = 36,0 % C und 0,0696 Grm. H_2O, entsprechend 0,007696 Grm. H = 3,21 % H.

Berechnet auf $C_8H_9SO_3Br$:	Gefunden:
C = 36,22	36,0 %
H = 3,39	3,21 „.

Aethylen-di-o-anisylsulfon, $C_{16}H_{18}S_2O_6 = [CH_2SO_2.C_6H_4.OCH_3]_2$. Die als Ausgangsmaterial dienende o-Anisolsulfinsäure wurde nach der Gattermann'schen Methode aus o-Anisidin gewonnen. Das ölige Sulfon scheidet sich in Form von Krystallnadeln vom Schmelzp. 175° ab, wenn man Aethylenbromid in alkoholischer Lösung mit sulfinsaurem Salz mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt und dann die Flüssigkeit erkalten lässt. Dass in dem erhaltenen Produkte das gewünschte Sulfon vorliegt, bestätigt die folgende Analyse.

0,2271 Grm. Substanz gaben 0,4290 Grm. CO_2, entspr. 0,117 Grm. C = 51,52 % C und 0,1010 Grm. H_2O, entsprechend 0,0112 Grm. H = 4,9 % H.

Berechnet auf $C_{16}H_{18}S_2O_6$:	Gefunden:
C = 51,89	51,52 %
H = 4,86	4,9 „.

Einwirkung von wässriger Kalilauge auf das Aethylen-di-o-anisylsulfon. Unter Abspaltung von o-anisolsulfinsaurem Kalium geht bei der Einwirkung von Kalilauge in der Wärme das genannte Sulfon in den o-Anisylsulfonäthylalkohol, $(CH_3O)C_6H_4SO_2C_2H_4OH$, über. Derselbe scheidet sich zunächst als Oel ab, das allmählich erstarrt und dann eine krystallinische Masse vom Schmelzp. 82° bildet. Dass das erhaltene Produkt den gewünschten Alkohol darstellt, beweist die nachstehende Analyse.

0,2398 Grm. Substanz gaben 0,4364 Grm. CO_2, entspr. 0,119 Grm. C = 49,63 % C und 0,1232 Grm. H_2O, entsprechend 0,01368 Grm. H = 5,7 % H.

Berechnet auf $C_9H_{12}SO_4$:	Gefunden:
C = 50,0	49,63 %
H = 5,55	5,7 „.

Aus dem Vorstehenden ist ersichtlich, dass die meisten von den in dieser Arbeit beschriebenen Aethylendiarylsulfonen

sich durch die Einwirkung von wässriger Kalilauge in Arylsulfonäthylalkohole verwandeln lassen. Nur die Sulfone der m-Xylol- und ψ-Cumolreihe machen eine Ausnahme, indem hier Gemische arylsulfonirter Alkohole und arylsulfonirter Aether entstehen. Mit wenigen Ausnahmen bilden diese arylsulfonirte Alkohole ölige Substanzen, die in Alkohol und Aether leicht, in Wasser mehr oder wenig löslich sind.

Es war nun weiter unsere Absicht gewesen, diese so gewonnenen Arylsulfonäthylalkohole durch Oxydation in Arylsulfonessigsäuren überzuführen. Leider waren jedoch die Ausbeuten von den betreffenden Alkoholen zu diesem Zwecke nicht ausreichend und haben wir deshalb einen anderen Weg zur Darstellung dieser Säurederivate eingeschlagen. Durch Einwirkung von sulfinsauren Salzen auf Chloressigester wurden arylsulfonirte Essigester gebildet und diese dann mittelst wässriger Natronlauge in die Natriumsalze der arylsulfonirten Säuren verwandelt.

Der Process verläuft folgendermaassen:

I. $CH_2Cl.COOC_2H_5 + RSO_2Na = NaCl + CH_2(SO_2R)COOC_2H_5$.

II. $CH_2(SO_2R)COOC_2H_5 + NaOH = CH_2(SO_2R)COONa + C_2H_5OH$.

Die aus den Natriumsalzen durch Mineralsäurezusatz abgeschiedenen Säuren stellen zumeist gut krystallisirende Verbindungen dar.

m-Xylylsulfonessigsäure, $C_{10}H_{12}SO_4 = (CH_3)_2C_6H_3SO_2CH_2COOH$. Aequimolekulare Mengen von Chloressigester und m-xylylsulfinsaurem Natrium wurden in alkoholischer Lösung längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, die Lösung wurde nach vollendeter Umsetzung vom Alkohol befreit und das in Wasser unlösliche, ölige Reactionsprodukt ausgeäthert. Der Xylylsulfonessigäthylester bildet ein dunkelbraunes Oel und wird bereits durch Natronlauge in der Kälte verseift. Die aus dem Natriumsalz gewonnene Säure scheidet sich erst ölig ab, wird aber nach kurzem Stehen krystallinisch und schmilzt bei 56°. Dass in dem angeführten Reactionsprodukte eine m-Xylylsulfonessigsäure vorliegt, bestätigt nachstehende Analyse.

0,2472 Grm. Substanz gaben 0,4724 Grm. CO_2, entspr. 0,12884 Grm. C = 52,12 % C und 0,114 Grm. H_2O, entsprechend 0,01266 Grm. H = 5,12 % H.

Berechnet auf $C_{10}H_{12}SO_4$:	Gefunden:
C = 52,63	52,12 %
H = 5,26	5,12 „ .

p-Xylylsulfonessigsäure, $C_{10}H_{12}SO_4$, wird analog der m-Verbindung dargestellt; der Ester ist ein öliges Produkt, die freie Säure ist gleichfalls ölig und wird auch nach längerem Stehen nicht fest.

0,2294 Grm. Substanz gaben 0,439 Grm. CO_2, entspr. 0,11973 Grm. C = 52,19 % C und 0,1118 Grm. H_2O, entsprechend 0,01242 Grm. H = 5,4 % H.

Berechnet auf $C_{10}H_{12}SO_4$:	Gefunden:
C = 52,63	52,19 %
H = 5,26	5,4 „ .

ψ-Cumylsulfonessigsäure, $C_{11}H_{14}SO_4 = (CH_3)_3 C_6H_2SO_2.CH_2.COOH$. Der Ester dieser Säure ist ein öliges Produkt. Die aus dem Ester durch Verseifung gewonnene freie Säure fällt aus der Lösung des Natriumsalzes auf Zusatz von Mineralsäure sofort krystallinisch aus. Man reinigt sie durch Lösen in Natriumcarbonat und Wiederausfällen mit Salzsäure. Sie bildet Krystallkörner vom Schmelzp. 62°.

0,2236 Grm. Substanz gaben 0,4460 Grm. CO_2, entspr. 0,12163 Grm. C = 54,39 % C und 0,1242 Grm. H_2O, entsprechend 0,0138 Grm. H = 6,14 % H.

Berechnet auf $C_{11}H_{14}SO_4$:	Gefunden:
C = 54,54	54,39 %
H = 5,78	6,14 „ .

Ein Theil der Säure ins Natriumsalz verwandelt, gab bei der Analyse folgenden Werth.

0,4812 Grm. Substanz gaben 0,13 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0,042112 Grm. Na = 8,75 % Na.

Berechnet auf $C_{10}H_{11}SO_4Na$:	Gefunden:
Na = 8,71	8,75 %.

α-Naphtylsulfonessigsäure, $C_{12}H_{10}SO_4 = C_{10}H_7SO_2.CH_2COOH$. Durch Umsetzung des Chloressigesters mit α-naphtalinsulfinsaurem Natrium erhält man den Ester obiger Säure als Oel, welches mit Natronlauge in der Kälte verseift, das Natriumsalz der Säure liefert. Versetzt man die concentrirte Lösung des Natriumsalzes mit concentrirter Salzsäure, so scheidet sich die α-Naphtylsulfonessigsäure nach längerem

Stehen in Form von glänzenden Krystallblättchen ab, die bei 168° schmelzen.

0,2386 Grm. Substanz gaben 0,5020 Grm. CO_2, entspr. 0,1369 Grm. C = 57,37 % C und 0,0816 Grm. H_2O, entsprechend 0,00906 Grm. H = 3,8 % H.

Berechnet auf $C_{12}H_{10}SO_4$:	Gefunden:
C = 57,6	57,37 %
H = 4,0	3,8 „ .

Dargestellt und analysirt wurde ferner noch das Natriumsalz dieser Säure.

I. 0,4834 Grm. Substanz gaben 0,1220 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0,03952 Grm. Na = 8,17 % Na.

II. 0,3816 Grm. Substanz gaben 0,0970 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0,03142 Grm. Na = 8,23 % Na.

Berechnet auf	Gefunden:	
$C_{12}H_9SO_4Na$:	I.	II.
Na = 8,45	8,17	8,23 %.

β-Naphtylsulfonessigsäure, $C_{12}H_{10}SO_4 + H_2O$. Erhitzt man *β*-naphtalinsulfinsaures Natrium mit Chloressigester in alkoholischer Lösung, so scheidet sich schon nach kurzem Erhitzen der Ester in Form von schönen Krystallen vom Schmelzp. 82° ab. Analysen, die mit Ester verschiedener Darstellung ausgeführt wurden, scheinen dafür zu sprechen, dass der abgeschiedene Ester Krystallwasser enthält. Durch eine Wasserbestimmung konnte der Krystallwassergehalt nicht ermittelt werden, da der Ester bereits unter 100° schmilzt. Nachstehend sind die Analysen von Produkten verschiedener Herkunft angeführt.

Dieselben lassen schliessen, dass der Ester ein halbes Molekül Krystallwasser enthält. Hyproskopische Feuchtigkeit ist ausgeschlossen, da die Produkte längere Zeit über concentrirter Schwefelsäure vor dem Analysiren aufbewahrt waren.

I. 0,2016 Grm. Substanz gaben 0,4296 Grm. CO_2, entsprechend 0,11716 Grm. C = 58,1 % C und 0,0878 Grm. H_2O, entspr. 0,009755 Grm. H = 4,8 % H.

II. 0,2390 Grm. Substanz gaben 0,5130 Grm. CO_2, entsprechend 0,1399 Grm. C = 58,53 % C und 0,1062 Grm. H_2O, entspr. 0,0118 Grm. H = 4,9 % H.

III. 0,2597 Grm. Substanz gaben 0,5580 Grm. CO_2, entsprechend 0,15218 Grm. C = 58,59 % C und 0,1136 Grm. H_2O, entspr. 0,01262 Grm. H = 4,8 % H.

IV. 0,2652 Grm. Substanz gaben 0,5680 Grm. CO_2, entsprechend 0,1549 Grm. C = 58,4 % C und 0,1134 Grm. H_2O, entspr. 0,0126 Grm. H = 4,7 % H.

Berechnet auf die Formeln

$CH_2\langle^{SO_2C_{10}H_7}_{COOC_2H_5}$:	$CH_2\langle^{SO_2C_{10}H_7}_{COOC_2H_5} + {}^1/_2 H_2O$:
C = 60,43	58,54 %
H = 5,03	5,2 „.

Gefunden:

C = 58,1	58,53	58,59	58,4 %
H = 4,8	4,9	4,8	4,7 „.

Die Kohlenstoffbestimmungen dieser Analysen liefern zufriedenstellende Werthe, während die Wasserbestimmungen für die Formel mit einem halben Molekül Krystallwasser etwas zu niedrig ausgefallen sind. Vielleicht rührt der zu niedrig gefundene Wassergehalt davon her, dass durch das längere Stehen des Esters über Schwefelsäure der Körper einen Theil seines Krystallwassers verloren hat. Dass auf jeden Fall in dem analysirten Produkte ein naphtylsulfonirter Essigester vorliegt, beweist die Ueberführbarkeit desselben in die entsprechende β-Naphtylsulfonessigsäure, welche Umsetzung schon glatt in der Kälte mit wässriger Natronlauge verläuft. Aus dem so gebildeten Natriumsalz scheidet concentrirte Salzsäure die freie Säure ab in Form eines weissen, mikrokrystallinischen Pulvers. Die Säure wurde durch Lösen in kohlensaurem Natrium und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt und besitzt nach dem Reinigen den Schmelzp. 90°.

I. 0,2516 Grm. Substanz gaben 0,4968 Grm. CO_2, entsprechend 0,13549 Grm. C = 53,85 % C und 0,0973 Grm. H_2O, entspr. 0,01081 Grm. H = 4,3 % H.

II. 0,2310 Grm. Substanz gaben 0,4572 Grm. CO_2, entsprechend 0,1247 Grm. C = 53,9 % C und 0,0924 Grm. H_2O, entspr. 0,010266 Grm. H = 4,43 % H.

Berechnet auf	Gefunden:	
$C_{12}H_{10}SO_4 + H_2O$:	I.	II.
C = 53,73	53,85	53,9 %
H = 4,47	4,3	4,43 „.

Wie aus den Analysen ersichtlich ist, krystallisirt die β-Naphtylsulfonessigsäure mit einem Molekül Krystallwasser, eine

Wasserbestimmung liess sich auch hier nicht ausführen. Zur weiteren Controlle wurde aus der Säure das Natriumsalz dargestellt. Dasselbe bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, weisse Nadeln.

0,4050 Grm. Substanz gaben 0,1050 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0,034014 Grm. Na = 8,39 % Na.

Berechnet auf $C_{12}H_9SO_4Na$:	Gefunden:
Na = 8,45	8,39 %.

p-Chlorphenylsulfonessigsäure, $C_8H_7SO_4Cl$ = $(Cl)C_6H_4SO_2.CH_2COOH$. Der bei der Einwirkung von p-chlorbenzolsulfinsaurem Salz auf Chloressigsäureester entstehende Chlorphenylsulfonessigsäureester ist ein öliges Produkt. Die durch Verseifen gewonnene freie Säure ist ein zunächst öliger, beim Stehen aber fest werdender Körper. Durch Lösen in Natriumcarbonat und Ausfällen mit concentrirter Salzsäure erhält man die Säure in kleinen glänzenden Krystallblättchen vom Schmelzp. 122°. Die nachstehende Analyse bestätigt die Formel $C_8H_7SO_4Cl$.

0,2494 Grm. Substanz gaben 0,3756 Grm. CO_2, entspr. 0,10243 Grm. C = 41,07 % C und 0,0696 Grm. H_2O, entspr. 0,00773 Grm. H = 3,15 % H.

Berechnet auf $C_8H_7SO_4Cl$:	Gefunden:
C = 41,02	41,07 %
H = 2,99	3,15 „.

p-Bromphenylsulfonessigsäure, $C_8H_7SO_4Br$ = $(Br)C_6H_4SO_2CH_2COOH$. Der Ester dieser Säure bildet sich, wenn man brombenzolsulfinsaures Natrium in alkoholischer Lösung längere Zeit auf Chloressigester einwirken lässt. Er scheidet sich in Form von Krystallen während des Erhitzens aus und man thut gut, von Zeit zu Zeit den gebildeten Ester von der Flüssigkeit durch Filtration zu trennen. Der p-Bromphenylsulfonessigsäureester bildet seidenglänzende Krystallnadeln vom Schmelzp. 52° und ist, wie die nachstehende Analyse zeigt, krystallwasserhaltig.

I. 0,2686 Grm. Substanz gaben 0,3620 Grm. CO_2, entsprechend 0,09872 Grm. C = 36,7 % C und 0,0742 Grm. H_2O, entspr. 0,008244 Grm. H = 3,68 % H.

II. 0,2284 Grm. Substanz gaben 0,3044 Grm. CO_2, entsprechend 0,08302 Grm. C = 36,35 % C und 0,0682 Grm. H_2O, entspr. 0,007577 Grm. H = 3,31 % H.

Berechnet: $CH_2\langle^{COOC_2H_5}_{SO_2C_6H_5Br} + H_2O$:	Gefunden: I.	II.
C = 36,02	36,7	36,35 %
H = 4,0	3,68	3,31 „.

Durch Verseifen des Esters mittelst Natronlauge resultirt das Natriumsalz der p-Bromphenylsulfonessigsäure. Aus der Lösung dieses Salzes scheidet concentrirte Salzsäure die freie Säure in Form von bei 143° schmelzenden Krystallnadeln ab. Dass in dem erhaltenen Reactionsprodukte die Bromphenylsulfonessigsäure vorliegt, bestätigt die nachstehende Analyse.

0,2186 Grm. Subst. gaben 0,2794 Grm. CO_2, entspr. 0,0762 Grm. C = 34,85 % C und 0,0504 Grm. H_2O, entspr. 0,0056 Grm. H = 2,56 % H.

Berechnet auf $C_8H_7SO_4Br$:	Gefunden:
C = 34,4	34,85 %
H = 2,5	2,56 „.

o-Anisylsulfonessigsäure, $C_9H_{10}SO_5 = (OCH_3)C_6H_4SO_2CH_2COOH$. Der durch Einwirkung von o-anisolsulfinsaurem Salz auf Chloressigester resultirende o-Anisylsulfonessigsäureester bildet ein braunes, allmählich erstarrendes Oel. Nachstehend sind die Analysen dieses Esters angeführt.

I. 0,1998 Grm. Subst. gaben 0,3712 Grm. CO_2, entspr. 0,10123 Grm. C = 50,66 % C und 0,0928 Grm. H_2O, entspr. 0,01031 Grm. H = 5,3 % H.

II. 0,2760 Grm. Subst. gaben 0,5132 Grm. CO_2, entspr. 0,1399 Grm. C = 50,7 % C und 0,1328 Grm. H_2O, entspr. 0,014755 Grm. H = 5,35 % H.

Berechnet auf $C_{11}H_{14}SO_5$:	Gefunden: I.	II.
C = 51,16	50,66	50,7 %
H = 5,42	5,3	5,35 „.

Durch Verseifen des Esters mit wässriger Natronlauge entsteht das Natriumsalz der o-Anisylsulfonessigsäure und aus diesem wird durch Mineralsäure die freie Säure in Form schöner Krystallnadeln vom Schmelzp. 138° abgeschieden.

0,2180 Grm. Subst. gaben 0,3746 Grm. CO_2, entspr. 0,10216 Grm. C = 46,84 % C und 0,0866 Grm. H_2O, entspr. 0,009622 Grm. H = 4,41 % H.

Berechnet auf $C_9H_{10}SO_5$:	Gefunden:
C = 46,95	46,86 %
H = 4,34	4,41 „.

Im Nachstehenden mag ein tabellarischer Ueberblick gegeben sein, der die bisher dargestellten arylsulfonirten Aethyl-

alkohole, das Ausgangsmaterial zu ihrer Darstellung d. h. die Aethylendiarylsulfone, sowie die den arylsulfonirten Aethylenalkoholen entsprechenden arylsulfonirten Essigsäuren bezw. deren Ester umfasst.

1. Aethylendiphenylsulfon, $(CH_2SO_2C_6H_5)_2$, Nadeln. Schmelzp. 180°.	Phenylsulfonäthylalkohol, $C_6H_5SO_2C_2H_4OH$. Dicke Flüssigkeit.	Phenylsulfonessigsäure, $C_6H_5SO_2CH_2COOH$. Monokline Tafeln. Smp. 111,5°—112,5°.	Phenylsulfonessigester, $C_6H_5SO_2CH_2COOC_2H_5$. Monokline Prismen. Schmelzp. 41°—42°.
2. Aethylen-di-p-tolylsulfon, $(CH_2SO_2C_7H_7)_2$, Nadeln. Smp. 200°—201°.	p-Tolylsulfonäthylalkohol, $C_7H_7SO_2C_2H_4OH$ Nadeln. Smp. 53°—54°.	p-Tolylsulfonessigsäure, $C_7H_7SO_2CH_2COOH$. Monokl. Krystalle. Smp. 117,5°—118,5°.	p-Tolylsulfonessigsäureester, nicht dargestellt.
3. Aethylen-di-o-tolylsulfon, Nadeln. Smp. 94°—95°.	o-Tolylsulfonäthylalkohol. Oel.	o-Tolylsulfonessigsäure, nicht dargestellt.	o-Tolylsulfonessigester nicht dargestellt.
4. Aethylen-di-m-xylylsulfon, $(CH_2SO_2C_8H_9)_2$, Nadeln. Schmelzp. 163°.	m-Xylylsulfonäthylalkohol, $C_8H_9SO_2C_2H_4OH$, Oel.	m-Xylylsulfonessigsäure, $C_8H_9SO_2CH_2COOH$. Krystalle. Schmelzp. 56°.	m-Xylylsulfonessigester, $C_8H_9SO_2CH_2COOC_2H_5$. Braunes Oel.
5. Aethylen-di-p-xylylsulfon, Nadeln. Schmelzp. 174°.	p-Xylylsulfonäthylalkohol. Gelbes Oel.	p-Xylylsulfonessigsäure. Oel.	p-Xylylsulfonessigester. Oel.
6. Aethylen-di-ψ-cumylsulfon, $(CH_2SO_2C_9H_{11})_2$, Nadeln. Schmelzp. 241°.	ψ-Cumylsulfonäthylalkohol, $C_9H_{11}SO_2C_2H_4OH$, Oel.	ψ-Cumylsulfonessigsäure, $C_9H_{11}SO_2CH_2COOH$. Körner. Schmelzp. 62°.	ψ-Cumylsulfonessigester, $C_9H_{11}SO_2CH_2COOC_2H_5$. Oel.
7. Aethylen-di-α-naphtylsulfon, $(CH_2SO_2C_{10}H_7)_2$, Nadeln. Schmelzp. 194°.	α-Naphtylsulfonäthylalkohol, $C_{10}H_7SO_2C_2H_4OH$, Oel.	α-Naphtylsulfonessigsäure, $C_{10}H_7SO_2CH_2COOH$. Blättchen. Schmelzp. 168°.	α-Naphtylsulfonessigester, $C_{10}H_7SO_2CH_2COOC_2H_5$. Oel.
8. Aethylen-di-β-naphtylsulfon, Nadeln. Schmelzp. 258°.	β-Naphtylsulfonäthylalkohol, Krystallpulver. Smp. 88°—90°.	β-Naphtylsulfonessigsäure. Pulver. Schmelzp. 90°.	β Naphtylsulfonessigester. Krystalle. Schmelzp. 82°.
9. Aethylen-di-p-chlorphenylsulfon, $(CH_2SO_2C_6H_4Cl)_2$ Nadeln. Schmelzp. 255°.	p-Chlorphenylsulfonäthylalkohol, $ClC_6H_4SO_2C_2H_4OH$. Dickes Oel.	p-Chlorphenylsulfonessigsäure, $Cl.C_6H_4SO_2CH_2COOH$. Blättchen. Schmelzp. 122°.	p-Chlorphenylsulfonessigester, $ClC_6H_4SO_2CH_2COOC_2H_5$. Oel.

10. Aethylen-di-p-bromphenylsulfon, $(CH_2SO_2C_6H_4Br)_2$. Krystalle. Schmelzp. 261°.	p-Bromphenylsulfonäthylalkohol, $C_6H_4(Br)SO_2C_2H_4OH$, Krystalle. Schmelzp. 50°—52°.	p-Bromphenylsulfonessigsäure, $(Br).C_6H_4SO_2CH_2COOH$, Nadeln. Schmelzp. 143°.	p-Bromphenylsulfonessigester, $(Br).C_6H_4SO_2CH_2.COOC_2H_5 + H_2O$. Nadeln. Schmelzp. 52°.
11. Aethylen-di-o-anisylsulfon, $(CH_2SO_2C_6H_4OCH_3)_2$, Nadeln. Schmelzp. 175°.	o-Anisylsulfonäthylalkohol, $(OCH_3)C_6H_4SO_2C_2H_4OH$, Krystalle. Schmelzp. 82°.	o-Anisylsulfonessigsäure, $(OCH_3)C_6H_4SO_2.CH_2COOH$, Nadeln. Schmelzp. 138°.	o-Anisylsulfonessigester, $(OCH_3)C_6H_4SO_2.CH_2, COOC_2H_5$. Braunes Oel.

Obgleich die Darstellung der genannten Aethylendiarylsulfone keinerlei Schwierigkeiten bietet und zu wohl charakterisirten Körpern führt, so bereitete uns die Darstellung von Monosulfonen mit den in dieser Arbeit als Ausgangsmaterialien benutzten sulfinsauren Salzen viele Schwierigkeiten. Selbst bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von sulfinsaurem Salz gelang es selten, durch Umsetzung mit Halogenalkyl halogenfreie Sulfone zu erhalten. Nur in einzelnen Fällen, wo die öligen Reactionsprodukte beim längeren Stehen erstarrten und dann durch Umkrystallisiren gereinigt werden konnten, resultirten halogenfreie Sulfone. Im Nachstehenden mögen einige solche Sulfone angeführt sein. Wir haben uns hauptsächlich auf die m-Xylolreihe beschränkt und weitere Versuche schliesslich aufgegeben, nachdem wir ganz gegen unser Erwarten zu so unerfreulichen Resultaten gelangt waren.

Methyl-m-xylylsulfon, $C_9H_{12}SO_2 = C_6H_3(CH_3)_2SO_2CH_3$. Man erhält am besten dieses Sulfon, wenn man m-xylylsulfinsaures Salz in methylalkoholischer Lösung im Wasserbad erhitzt. Dampft man den Rohrinhalt ein und nimmt den Rückstand mit Wasser auf, so bleibt das genannte Sulfon als in Wasser unlöslicher Antheil zurück und kann durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden. Man erhält so das Sulfon in gut ausgebildeten Krystallen vom Schmelzp. 55°. Zuweilen scheidet sich das Sulfon erst ölig ab und wird bei längerem Stehen erst krystallinisch.

Nachstehende Analysen bestätigen, dass in dem erhaltenen Reactionsprodukte das Methylxylylsulfon vorliegt.

I. 0,2304 Grm. Subst. gaben 0,4938 Grm. CO_2, entspr. 0,13467 Grm. C = 58,45 % C und 0,1488 Grm. H_2O, entspr. 0,01653 Grm. H = 7,1 % H.

II. 0,1984 Grm. Subst. gaben 0,4258 Grm. CO_2, entspr. 0,11612 Grm. C = 58,56 % C und 0,1122 Grm. H_2O, entspr. 0,01246 Grm. H = 6,28 % H.

Berechnet auf $C_9H_{12}SO_2$:	Gefunden: I.	II.
C = 58,69	58,45	58,56 %
H = 6,52	7,1	6,28 „.

Aethyl-m-xylylsulfon, $C_{10}H_{14}SO_2 = C_8H_9SO_2 . C_2H_5$. Zur Darstellung dieses Sulfons erhitzt man m-xylylsulfinsaures Salz mit Bromäthyl in alkoholischer Lösung in geschlossenem Rohre mehrere Tage lang. Das Reactionsprodukt ist anfangs ölig, erstarrt erst nach mehreren Tagen und besitzt den Schmelzpunkt 53°.

0,2544 Grm. Subst. gaben 0,5626 Grm. CO_2, entspr. 0,15343 Grm. C = 60,31 % C und 0,161 Grm. H_2O, entspr. 0,01788 Grm. H = 7,03 % H.

Berechnet auf $C_{10}H_{14}SO_2$:	Gefunden:
C = 60,60	60,31 %
H = 7,07	7,03 „.

n-Propyl-m-xylylsulfon, $C_{11}H_{16}SO_2 = C_8H_9SO_2.C_3H_7$, wird analog den vorigen Sulfonen dargestellt, bildet ein Oel, das allmählich zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Durch Lösen in Alkohol und Zusatz von Wasser zu dieser Lösung erhält man das Sulfon in Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 68°—69°.

0,1874 Grm. Subst. gaben 0,4284 Grm. CO_2, entspr. 0,11683 Grm. C = 62,34 % C und 0,1294 Grm. H_2O, entspr. 0,01437 Grm. H = 7,66 % H.

Berechnet auf $C_{11}H_{16}SO_2$:	Gefunden:
C = 62,26	62,34 %
H = 7,54	7,66 „.

Von sonstigen Sulfonen wurden noch dargestellt das Isopropyl-, das Butyl-, das Amyl- und das Cetylsulfon. Alle diese Sulfone waren ölig und konnten nicht halogenfrei erhalten werden.

Wir haben auch ein Sulfon mit einem ungesättigten Fettradical dargestellt. Um zu einem solchen zu gelangen, wurde m-xylylsulfinsaures Salz mit Allylbromid bezw. Allyljodid in alkoholischer Lösung mit oder ohne Druck behandelt. Hierbei war es sehr befremdend, dass das Reactionsprodukt in einzelnen Fällen krystallinisch, in anderen wieder ölig erhalten wurde und dass das ölige Sulfon selbst nach monatelangem Stehen und selbst nach Einimpfen von einigen Krystallen des festen Sulfons nicht in den festen Aggregatzustand übergeführt wurde. In einem einzelnen Falle bestand das Reactionsprodukt aus einem Gemisch eines öligen und eines krystallinischen Theiles. Da auch das ölige Sulfon, wie aus der nachstehenden Analyse hervorgeht, auf die Formel eines Allylxylylsulfons stimmt, so liegen aller Wahrscheinlichkeit in dem öligen und dem krystallinischen Reactionsprodukte zwei isomere Modificationen eines Körpers von der Formel $C_{11}H_{14}SO_2$ vor. Vorläufig haben wir noch keinen Anhalt, wie diese Isomerie zu erklären sein dürfte.

Allyl-m-xylylsulfon, $C_{11}H_{14}SO_2 = (CH_3)_2C_6H_3SO_2.CH_2.CH{=}CH_2$. Aus einer grossen Anzahl von Versuchen, bei denen m-xylylsulfinsaures Salz in alkoholischer Lösung mit Allylbromid bezw. Allyljodid unter gewöhnlichem oder erhöhtem Drucke kürzere oder längere Zeit erhitzt wurde, geht hervor, dass weder für die ölige, noch für die krystallinische Modification sich eine bestimmte Darstellungsmethode ableiten lässt.

Erhitzt man das sulfinsaure Salz mit Allyljodid in alkoholischer Lösung im geschlossenen Rohre, so resultirt meist die krystallinische Modification, während Erhitzen von sulfinsaurem Salz mit Allylbromid mit oder ohne Druck bald die ölige, bald die feste, bald ein Gemisch beider entstehen lässt.

Nachstehend sind die Analysen dieser beiden Modificationen angeführt.

Analyse der öligen Modification, die weder durch monatelanges Stehen, noch durch Einimpfen des festen Produktes erstarrte.

0,2524 Grm. Subst. gaben 0,5804 Grm. CO_2, entspr. 0,15827 Grm. C = 62,7 % C und 0,1548 Grm. H_2O, entspr. 0,0172 Grm. H = 6,81 % H.

Berechnet auf $C_{11}H_{14}SO_2$:	Gefunden:
C = 62,85	62,7 %
H = 6,66	6,81 „.

Analyse der krystallinischen Modification:

0,1954 Grm. Subst. gaben 0,447 Grm. CO_2, entspr. 0,1219 Grm. C = 62,39 % und 0,102 Grm. H_2O, entspr. 0,0133 Grm. H = 6,31 % H.

Berechnet auf $C_{11}H_{14}SO_2$:	Gefunden:
C = 62,85	62,39 %
H = 6,66	6,31 „.

Als ungesättigte Verbindung vermag das Allylxylylsulfon zwei Atome Brom aufzunehmen und bildet dann ein Dibromid gemäss der folgenden Gleichung.

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2.SO_2.C_6H_3(CH_3)_2 \end{array} + Br_2 = \begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CHBr \\ | \\ CH_2SO_2.C_6H_3(CH_3)_2 \end{array}.$$

Sowohl das ölige als auch das feste Produkt von der Formel $C_{11}H_{14}SO_2$ vermögen nun Brom aufzunehmen, doch gelang es nur das Bromadditionsprodukt von der festen Verbindung in analysenreinem Zustand darzustellen. Um dieses zu erhalten, wurde das feste Allylxylylsulfon unter Wasser geschmolzen und nach und nach mit der berechneten Menge Brom versetzt. Man erhält so das Reactionsprodukt zunächst als Oel, das aber allmählich zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol kann man das Produkt reinigen und gewinnt so Krystalle vom Schmelzp. 56°—57°.

Dass in diesem Körper ein Bromadditionsprodukt von der Formel $C_3H_5Br_2SO_2C_8H_9$ vorliegt, bestätigt die nachstehende Analyse.

0,2034 Grm. Substanz gaben 0,2066 Grm. AgBr, entsprechend 0,08791 Grm. Br = 43,15 % Br.

Berechnet auf $C_{11}H_{14}SO_2Br_2$:	Gefunden:
Br = 43,21	43,15 %.

Zum Schluss sei noch das Methyl-o-anisylsulfon erwähnt, das wir in analoger Weise wie die entsprechende Xylylverbindung bereiteten und das wir deshalb anführen, weil es sofort in festem Zustande erhalten wurde, eine Eigenschaft, die den meisten Sulfonen zukommt und die gerade in der Xylolreihe eine Abweichung gezeigt hatte.

Methyl-o-anisylsulfon, $C_8H_{10}SO_3 = C_6H_4(OCH_3)SO_2.CH_3$. Das genannte Sulfon entsteht, wenn man o-anisolsulfinsaures Salz in methylalkoholischer Lösung mit Methyljodid im geschlossenen Rohre mehrere Tage lang im Wasserbade erhitzt. Auf Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Reactionsflüssigkeit erhält man das Sulfon sofort krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol kann man es reinigen und es resultiren so Krystalle vom Schmelzp. 84°, für welche die Zusammensetzung des Methylanisylsulfons durch die nachstehenden Analysen bestätigt wird.

I. 0,1192 Grm. Substanz gaben 0,2248 Grm. CO_2, entsprechend 0,061309 Grm. C = 51,43 % C und 0,0574 Grm. H_2O, entspr. 0,00637 Grm. H = 5,34 % H.

II. 0,1186 Grm. Substanz gaben 0,2246 Grm. CO_2, entsprechend 0,06125 Grm. C = 51,64 % C und 0,0574 Grm. H_2O, entspr. 0,00637 Grm. H = 5,37 % H.

Berechnet auf $C_9H_{10}SO_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 51,61	51,43	51,64 %
H = 5,37	5,34	5,37 „.

Ueber Nitroäthylbenzole und daraus hergestellte Tetrazofarbstoffe;

von

G. Schultz und J. Flachsländer.

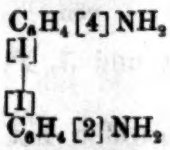
Von den Disazofarbstoffen hat eine grössere Anzahl insofern eine ganz ungewöhnliche Bedeutung erlangt, als sie das Vermögen besitzen, Baumwolle direct zn färben. Der erste dieser sogenannten „substantiven Baumwollfarbstoffe" war das von Paul Böttiger im Jahre 1884 erfundene und 1885 von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin in den Handel gebrachte Kongo. (D.R.P. 28753.) Es entsteht durch Combination des aus Benzidin erhaltenen Tetrazodiphenylchlorids mit Naphthionsäure. Da das Benzidin nach G. Schultz[1]) Di-p-amidodiphenyl ist und da das Kongo nach O. N. Witt[2]) bei der Reduction 1, 2-Diamido-4-naphtalinsulfosäure liefert, so besitzt der Farbstoff als Handelsprodukt (Natriumsalz) die Constitution:

$$C_6H_4\,[4]\,N{=}N\,[2]\,C_{10}H_5\begin{cases}[1]\,NH_2\\[4]\,SO_3Na\end{cases}$$
$$[1]$$
$$|$$
$$[1]$$
$$C_6H_4\,[4]\,N{=}N\,[2]\,C_{10}H_5\begin{cases}[4]\,SO_3Na\\[1]\,NH_2\end{cases}$$

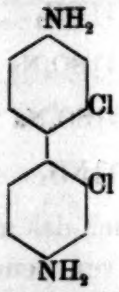
Ganz analog dem Benzidin verhält sich das aus o-Nitrotoluol dargestellte, homologe sog. o-Tolidin, von dem G. Schultz[3]) nachwies, dass es gleichfalls eine Diparadiamidodiphenylverbindung ist. Auch diese Base liefert nach dem Ueberführen in eine Tetrazoverbindung und Combination der letzteren mit Naphthionsäure und anderen Amidonaphtalinsulfosäuren Farbstoffe, welche Baumwolle direct färben. Diese Eigenschaft rührt zweifellos von dem Diphenylrest her[4]) und

[1]) Ann. Chem. 174, 227.
[2]) Ber. 19, 1719.
[3]) Ber. 17, 467.
[4]) G. Schultz, die Chemie des Steinkohlentheers. 2. Aufl. 2, 257.

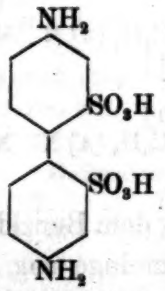
nicht von dem Rest der Naphthionsäure, andererseits ist aber auch die Constitution der Diphenylbase in Bezug auf die Anziehung zur Pflanzenfaser von ausschlaggebender Bedeutung; denn das dem Benzidin isomere, von G. Schultz[1]) entdeckte und als ortho-para-Diamidodiphenyl erkannte Diphenylin



liefert Azofarbstoffe, welche Baumwolle nur schwach färben. Es ist demnach der Dipara-diamidodiphenylrest, welcher dem Kongo die Fähigkeit ertheilt, sich mit der Pflanzenfaser zu verbinden. Dabei darf nicht unerwähnt bleiben, dass es auch Diparadiamidodiphenylverbindungen giebt, welche keine substantiven Baumwollfarbstoffe liefern, nämlich diejenigen, welche aus Metaderivaten des Nitrobenzols und Nitrotoluols durch Ueberführung in Hydrazoverbindungen und Umlagerung der letzteren in Diphenylbasen entstanden sind. In dieser Art verhält sich beispielsweise das aus meta-Chlornitrobenzol gebildete Dichlorbenzidin oder die aus meta-Nitrobenzolsulfosäure darstellbare Benzidindisulfonsäure:



(Dichlorbenzidin)



(Benzidindisulfosäure).

In beiden Verbindungen sind zwei Orthostellungen besetzt, was wahrscheinlich die Bildung von Baumwollfarbstoffen verhindert.

Diese Regel gilt jedoch nicht allgemein, da auch bei zwei besetzten Orthostellungen Baumwollfarbstoffe entstehen, falls nicht einzelne Atome oder andere Elemente oder einwerthige Atomgruppen in diese Orthostellungen an Stelle von Wasserstoff-

[1]) Ann. Chem. 207, 348.

atomen eingetreten sind, sondern eine zweiwerthige Gruppe wie z. B. die Methylengruppe: CH_2^{II} oder die Gruppe SO_2^{II}.

Aus dem Obigen ergiebt sich daher, dass diejenigen Basen, welche substantive Baumwollfarbstoffe liefern, eine bestimmte Constitution besitzen müssen.

Um nun einen weiteren Beitrag zu der Theorie dieser Farbstoffe zu liefern, schien es angezeigt, auch das aus o-Nitroäthylbenzol erhältliche, noch wenig bekannte Diamidodiäthyldiphenyl[1]) auf seine Fähigkeit, substantive Farbstoffe zu liefern, zu untersuchen. Ausserdem kam für unsere Untersuchung noch Folgendes in Betracht. Die Tolidinazofarbstoffe aus α-Naphtylaminsulfosäure zeichnen sich vor den analogen Benzidinfarbstoffen durch grössere Echtheit gegen Säuren aus. Es schien nun wichtig, nach dieser Richtung hin auch das höhere Homologe, das Diamidodiäthyldiphenyl, zu untersuchen.

Gelegentlich dieser Arbeit ist, wie sich im Folgenden ergeben wird, das Ausgangsmaterial für das Diamidodiäthyldiphenyl, das o-Nitroäthylbenzol und das gleichzeitig bei der Nitrirung von Aethylbenzol entstehende p-Nitroäthylbenzol näher untersucht worden.

I. Nitrirung des Aethylbenzols.

Die in der Technik angewandten Verfahren zur Herstellung von Nitrobenzol und Nitrotoluol lassen an Vollkommenheit nichts zu wünschen übrig. Mehrere vergleichende kleinere Vorversuche, welche angestellt wurden, um die verschiedene Intensität der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Benzol, Toluol und Aethylbenzol kennen zu lernen, ergaben das Resultat, dass die Stärke dieser Einwirkung vom Benzol zum Aethylbenzol merklich im Abnehmen begriffen ist. Während bei gewöhnlicher Temperatur die Einwirkung von Salpetersäure auf Benzol eine plötzliche, energische Reaction hervorruft, so verläuft der Nitrirprocess beim Toluol zwar ziemlich kräftig, doch mit wesentlich geringerer Energie und die Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Aethyl-

[1]) G. Schultz, Ber. 17, 478.

benzol unter den gleichen Bedingungen ist im Verhältniss eine ungleich mildere und schwächere.

Zur leichten und bequemen Regulirung des Processes wurde folgender Apparat benutzt.

Ein Rundkolben mit sehr weiter Oeffnung, welcher die zu nitrirende Flüssigkeit enthielt, wurde mit einem dreifach durchbohrten Kork versehen. In der mittleren Bohrung befand sich ein Walther'scher Kühler, durch welchen ein Witt'scher Rührer ging. In den beiden anderen Oeffnungen steckte je ein Thermometer und ein Tropftrichter. Der letztere diente zur Aufnahme des Säuregemisches. Der Witt'sche Rührer war mit einer Turbine in Verbindung gesetzt.

Mit Hilfe dieses Apparates wurden zunächst Nitrirungen von Benzol und Toluol vorgenommen und die Ausbeuten an den Mononitroderivaten bestimmt. Zu diesem Zwecke wurden 100 Grm. Benzol mit einer Mischung von

110 Grm. HNO_3 vom spec. Gew. 1,456
und 143 Grm. H_2SO_4 vom spec. Gew. 1,842

behandelt.

Diese Mischung entspricht einer Gewichtsmenge von 85,58 Grm. Salpetersäure. Zur Nitrirung von 100 Grm. Benzol sind theoretisch 80,75 Grm. Salpetersäure nöthig, so dass ein Ueberschuss von 4,83 Grm. Säure zur Anwendung kam. Vorstehendes Säuregemisch, durch tropfenweises Zufliesenlassen zu 100 Grm. Benzol gegeben, bewirkte die Bildung von 95%—96% Mononitrobenzol, wenn dabei stets kräftig gerührt, anfangs gut gekühlt und dann im späteren Verlaufe der Reaction die Temperatur in den Grenzen 35°—40° gehalten wurde. Bei höherer Temperatur war auch bei noch so langsamem Zutritt des Säuregemisches die Bildung von Dinitrobenzol nicht zu vermeiden, während bei correct geführtem Processe auch nicht eine Spur dieses Körpers beobachtet werden konnte.

Unter den gleichen Bedingungen mit Toluol angestellte Versuche liessen die Thatsache erkennen, dass zwar auch hier in Folge der energischen Einwirkung der Salpetersäure diese nur sehr langsam zugegeben und nach anfänglicher Kühlung die Temperatur im Hauptverlaufe des Processes nicht über 45°—55° gesteigert werden darf, dass aber am Ende der

Reaction die Temperatur auf ca. 100° erhöht werden muss, um eine vollständige Nitrirung herbeizuführen; denn das nur bis zu 55° erwärmte Produkt enthält noch wesentliche Mengen unveränderten Toluols. Die Zunahme von Nitrobenzol, bezw. Nitrotoluolen in der Reactionsflüssigkeit wirkt also hemmend auf die Nitrirung ein.

Auch beim Toluol ist die Innehaltung einer gewissen Temperaturgrenze unerlässliche Bedingung für einen quantitativen Verlauf des Processes. Mit Leichtigkeit konnte eine Ausbeute von ca. 95% der isomeren Mononitrotoluole erzielt werden. Die Bildung höherer Nitrokörper und Oxydation der Seitenkette fanden also bis zu 100° in ganz geringem Masse statt, während beim Ueberschreiten von 115° sowohl starke Oxydation als weitergehende Nitrirung eintrat.

Diese Beobachtungen gaben die Richtschnur für die Nitrirung des Aethylbenzols. Dieser Kohlenwasserstoff wurde bereits vor längerer Zeit von Beilstein und Kuhlberg[1]) nitrirt, wobei zwei isomere Nitroderivate: α- und β-Nitroäthylbenzol erhalten wurden, welche heute als p- und o-Nitroäthylbenzol bezeichnet werden.

Ueber die Ausführung der Nitrirung berichten Beilstein und Kuhlberg wie folgt:

„Das reine Aethylbenzol wurde allmählig und unter guter Kühlung mit dem Gemisch von zwei Volumen käuflicher, rauchender Salpetersäure und ein Volumen roher Salpetersäure übergossen und nach erfolgter Lösung mit Wasser gefällt u. s. w.“

Bei einer derartig ausgeführten Nitrirung wurden zwar die beiden isomeren Mononitroderivate des Aethylbenzols erhalten, allein wohl nur in verhältnissmässig geringer Ausbeute, da bei niederer Temperatur zwar Nitrirung eintritt — die Reaction ist anfangs ziemlich energisch — aber bei einem gewissen Grade fast vollständig aufhört, wenn nicht die Temperatur allmählich bis weit über 100° gesteigert wird. Beim Nitriren von Aethylbenzol mit dem oben erwähnten Säuregemisch resultirten bei einer Temperatur bis zu 55° nur

[1]) Ann. Chem. 156, 206.

58%—59% Nitrirprodukt, während der übrige, bei der Destillation mit Wasserdampf übergehende Theil aus unangegriffenem Aethylbenzol bestand. Diese Erscheinungen insgesammt veranlassten die in den nachfolgenden Versuchen eingehaltenen Modificationen des Verfahrens.

Bei jedem Versuch gelangten 100 Grm. Aethylbenzol zur Nitrirung. Das Säuregemisch (entsprechend dem beim Benzol verwendeten) bestand aus:

82,5 Grm. Salpetersäure, spec. Gew. 1,456 } spec. Gew. der
107,6 Grm. Schwefelsäure, spec. Gew. 1,842 } Mischung = 1,695.

1. Versuch. Das Säuregemisch wurde sehr langsam und anfangs unter guter Kühlung bei fortwährend starkem Rühren zu dem Aethylbenzol gegeben und die Temperatur die ersten beiden Stunden nicht über 45° hinaufgelassen. Die Reaction, welche anfangs ziemlich energisch eintritt, verliert an Intensität bald immer mehr und mehr, um schliesslich fast ganz aufzuhören. Allmähliche Steigerung der Temperatur auf dem Wasserbade und einstündiges Erhitzen in demselben, führten eine sichtbare Veränderung herbei. Es entwickelten sich bald Salpetersäuredämpfe, die anfangs gelbe Oelschicht wurde rothbraun, die Säureschicht erschien dunkel. Rückstandssäure und Nitrirschicht wurden mittels Scheidetrichter getrennt, letztere mehrmals mit Wasser gewaschen und mit stark verdünnter Natronlauge zur Entfernung der sauren Bestandtheile ausgeschüttelt. Die Destillation mit Wasserdampf ergab: 118 Grm. Rohnitrirprodukt, das sich durch Fractioniren in zwei Hauptbestandtheile trennen liess. Der eine Bestandtheil vom Siedepunkt 220°—250° war wesentlich ein Gemenge der beiden isomeren Nitrokörper, der andere Theil hatte die Siedetemperatur 135°—160° und bestand demnach fast ausschliesslich aus unangegriffenem Aethylbenzol. Es resultirten ca. 100 Grm. Nitroprodukt (Gemenge der Isomeren), was einer Ausbeute von 70,2% entspricht. Die Oelschicht enthielt auch in kleinen Mengen einen weissen, festen Körper, welcher wahrscheinlich ein Dinitroprodukt war.

Das ziegelroth erscheinende, alkalische Waschwasser hinterliess beim Abdampfen eine schmierige, in Wasser leicht lösliche Substanz. Das spec. Gew. der Rückstandssäure betrug 1,57.

Dieser Versuch, sowie der 58%—59% Nitrokörper liefernde Vorversuch haben gezeigt, dass unter diesen Umständen eine ausreichende Nitrirung nicht stattfindet. Das ganze Verhalten wies darauf hin, dass die Einwirkung bei höherer Temperatur zu kurze Zeit stattgefunden hatte, bezw. dass die Temperatur nicht hoch genug war.

2. Versuch. Es wurden hier dieselben Bedingungen eingehalten wie bei Versuch 1 mit der einzigen Abänderung, dass statt einer Stunde zwei Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Am Schlusse des Processes zeigte sich eine Veränderung in der Weise, dass die Oelschicht bedeutend dunkler gefärbt war wie im ersten Fall, die Säureschicht hingegen war heller. Durch dieselbe Behandlung wie beim ersten Versuch resultirten 113 Grm. Rohnitrirprodukt[1]) vom Siedepunkt 220°—250°, entsprechend 79,3% Ausbeute. Durch eine Stunde längeres Erhitzen auf dem Wasserbade hatten sich also nur 13 Grm. Nitrokörper mehr gebildet. Unverändertes Aethylbenzol waren ca. 10 Grm. vorhanden, so dass sich auch hier der Process als unvollendet darstellte. Das spec. Gew. der Rückstandssäure betrug 1,57. Mit den Resultaten des ersten Versuches verglichen, ist in diesem Falle wohl eine Zunahme von 10% Nitroprodukt zu constatiren, andererseits jedoch auch ein grösserer Verlust (10,7%) durch weitergehende Reactionen, wie höhere Nitrirung und Oxydation der Seitenkette bezw. Zersetzung zu bezeichnen.

3. Versuch. Die Bedingungen bei diesem Versuche wurden im Allgemeinen denjenigen der vorhergehenden Processe angepasst. Das Erhitzen auf dem Wasserbade begann indes viel früher wie im Versuch 1 und 2 und dauerte $4^1/_2$ Stunden. Das Resultat erschien allerdings in der Hinsicht als ein besseres, als eine vermehrte Ausbeute von Nitroprodukt constatirt wurde, andererseits jedoch zeigte sich eine wesentliche Oxydation der Seitenkette, resp. Bildung anderer Reactionsprodukte. Von unverändertem Aethylbenzol konnten nur mehr 2 Grm. isolirt werden. Es resultirten 122 Grm. Rohnitrir-

[1]) Unter Rohnitrirprodukt ist das von Aethylbenzol zum grössten Theil getrennte Gemenge der Isomeren verstanden.

produkt vom Siedep. 220°—250°, entsprechend 85,6 % Ausbeute.

Wie im vorhergehenden Falle ist also auch hier ein relativ grosser Verlust an Aethylbenzol durch Nebenreactionen zu verzeichnen. Die Rückstandssäure (spec. Gew. 1,58) und die sauren Waschwasser hinterliessen beim Ausäthern und Abdestilliren des Aethers einen gelblichweissen, festen Körper in verhältnissmässig grösserer Menge, wie bei den vorhergehenden Untersuchungen; ebenso war der Rückstand beim Eindampfen der alkalischen Waschwasser ziemlich bedeutend.

4. Versuch. Während bei den vorhergehenden Versuchen das Säuregemisch in ca. 1—1 $^1/_2$ Stunden zugegeben wurde, geschah dies in vorliegendem Falle in einem Zeitraum von ca. 3 Stunden. Dabei wurde, namentlich im ersten Drittel des Säurezutritts, ein derartig langsames Tempo eingehalten, dass die Temperatur bei Wasserkühlung nicht über 30° stieg, weil gemäss den gemachten Erfahrungen zu Anfang des Processes die grösste Gefahr für weitergehende Reactionen vorhanden schien. Bei weiterer Säurezugabe wurde dann allmählich höher und schliesslich zwei Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt; sodann wurde die Temperatur während einer Stunde sehr langsam auf dem Sandbade auf 135° gesteigert. In der Oelschicht zeigte sich zwar in ganz geringen Mengen ein weisser, fester Körper (wahrscheinlich ein Dinitro- bezw. Trinitrokörper), das ausgeätherte saure Waschwasser und die Rückstandssäure (spec. Gew. 1,64) enthielten jedoch relativ wenig feste Substanz. Es resultirten 135 Grm. Rohnitrirprodukt vom Siedep. 220°—250° entsprechend einer Ausbeute von 94,6 %. Während bei allen vorhergehenden Untersuchungen die Säure beim Beginne des Erhitzens auf dem Wasserbade schon vollständig zugegeben war, erfolgte der Zutritt der Hauptmenge des Säuregemisches bei diesem Versuche erst während des Erwärmens auf dem Wasserbade.

5. Versuch. Die Bedingungen waren wie bei Versuch 4, indem 1 $^1/_2$ Stunden bei gewöhnlicher Temperatur, 2 Stunden auf dem Wasserbade und 1 Stunde auf dem Sandbade bei ca. 135° gearbeitet wurde. Die Zeit der Säurezugabe war ca. 3 Stunden. Es wurden erhalten 135,5 Grm. Rohnitrir-

produkt, entsprechend 95,1% Ausbeute. Das spec. Gew. der Rückstandssäure betrug 1,65.

6. Versuch. Die Bedingungen waren wie bei 4 und 5. Es entstanden 138 Grm. Rohnitrirprodukt, entsprechend einer Ausbeute von 96,8%. Das spec. Gewicht der Rückstandssäure betrug 1,64.

7. Versuch. Bedingungen wie bei 4, 5 und 6. Es entstanden 134,5 Grm. Rohnitrirprodukt gleich 94,4% Ausbeute. Das spec. Gew. der Rückstandssäure betrug 1,64.

Die vorstehenden Untersuchungen haben klargelegt, dass die Zeitdauer der Nitrirung, allmählich Steigerung und Innehaltung einer bestimmten Grenze der Temperatur, ferner sehr langsamer Zutritt der Nitrirsäure bei kräftigem Rühren die bestimmenden Factoren für eine gute Ausbeute von Mononitroäthylbenzolen sind.

II. Trennung der isomeren Nitroäthylbenzole.

Es war von vornherein anzunehmen, dass die naheliegenden und hohen Siedepunkte der isomeren Nitroäthylbenzole eine Trennung sehr erschweren würden. Die Befürchtung, es wäre beim Fractioniren bei gewöhnlichem Luftdruck ein grosser Verlust durch weitgehende Zersetzungen unvermeidlich, hat sich auch als gerechtfertigt erwiesen. Um daher eine langwierige und zeitraubende Fractionirung im Vacuum zu umgehen, wurde zunächst versucht, eines der beiden Isomeren in festem Zustande zu gewinnen, was eine sehr bequeme Trennung ermöglicht hätte. Versuche mit Kältemischungen bis zu —30° führten keinen der Bestandtheile in den festen Aggregatzustand über, während mit Kohlensäureschnee oder flüssiger Luft beide mit Leichtigkeit fest wurden. Eine Trennung war jedoch trotz vieler Bemühungen auf diesem Wege nicht möglich, da bei langsamem Wärmezutritt nicht etwa das eine der Isomeren schmolz und das andere fest blieb, sondern beide zu gleicher Zeit wieder flüssig wurden, so dass man schliesslich doch zum Fractioniren im Vacuum greifen musste. Nach ca. 80maligem Fractioniren, wobei die einzelnen Fractionen zwischen

je 2° aufgefangen wurden, theilte sich die Flüssigkeit in zwei Hauptbestandtheile vom Siedep. 220°—230° und 242°—250° mit einer geringen Quantität Mittelfraction. Die weitere Fractionirung geschah bei gewöhnlichem Luftdruck und nach nochmaliger ca. 100facher Wiederholung trat Siedepunktsconstanz ein bei 223°—224° (corr. S. P.) beim niedriger siedenden Antheil und bei 241°—242° beim höher siedenden Körper. Das Gemisch der beiden Isomeren enthielt $^2/_3$ o-Nitroäthylbenzol und $^1/_3$ p-Nitroäthylbenzol.

Um festzustellen, ob meta-Nitroäthylbenzol entstanden sei, wurde die Mittelfraction mit Chromsäuregemisch (4 Tl. $K_2Cr_2O_7$ und 6 Tl. H_2SO_4, verdünnt mit 3 Vol. H_2O) oxydirt. Die Behandlung der Oxydationsprodukte zur Trennung der eventuell entstandenen meta-Nitrobenzoësäure von para-Nitrobenzoësäure nach der Methode von P. Griess[1]) ergab die Abwesenheit von meta-Nitrobenzoësäure, also auch von meta-Nitroäthylbenzol.

In Kohlensäureschnee gestellt, ging sowohl ortho- wie para-Nitroäthylbenzol in den festen Aggregatzustand über. Die Farbe der festen, krystallisirten Körper entspricht der im flüssigen Zustande. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt sofortige Verflüssigung ein. Die hierbei festgestellten Schmelzpunkte waren bei:

ortho-Nitroäthylbenzol —23°
para-Nitroäthylbenzol —32°.

Zur näheren Charakterisirung des p-Nitroäthylbenzols wurde das noch nicht beschriebene Natriumsalz der Monosulfosäure dargestellt. Dasselbe krystallisirt in sehr schönen, langen Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung:

$C_6H_3.(C_2H_5).(NO_2).(SO_3Na) + 2H_2O$.

I. 0,4260 Grm. Substanz gaben 0,0531 Grm. H_2O und 0,1045 Grm. Na_2SO_4.

II. 0.2680 Grm. Substanz gaben 0,0332 Grm. H_2O und 0,0656 Grm. Na_2SO_4.

---

[1]) Ber. 12, 443.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
Na	7,96	7,95	7,93 %
H_2O	12,45	12,47	12,38 „ .

Die Untersuchung der Rückstandssäure und der sauren Waschwässer, welche bei der Reinigung des rohen Nitroäthylbenzols entstanden waren, zeigte, dass dieselben 1, 2, 4-Dinitrobenzoësäure (Schmelzp. 179°) und p-Nitrobenzoësäure enthielten. Daneben hatten sich kleine Mengen eines nitrirten Phenols gebildet.

III. Umwandlung von o-Nitroäthylbenzol in Diamidodiäthyldiphenyl.

Zur Herstellung dieser von G. Schultz[1]) zuerst erhaltenen Base wurden folgende Versuche angestellt. In einem Rundkolben von ca. $^1/_2$ Liter Inhalt wurden 10 Grm. ortho-Nitroäthylbenzol in 10 Grm. Alkohol gelöst, auf 80° erwärmt und unter stetem leichtem Kochen am Walther'schen Rückflusskühler allmählich 6,8 Grm. Zinkstaub eingetragen. Während 3stündigen Kochens wurde dann eine Mischung von 1,4 Grm. Natronlauge (35° Bé) und 1,4 Grm. Alkohol zugesetzt; es wurde hierauf weitere 3 Stunden lang gekocht unter nochmaliger Zugabe von 6,8 Grm. Zinkstaub in kleinen Portionen. Unter häufigem Umschütteln wurde das Erhitzen noch 2 Stunden lang fortgesetzt, jedoch ohne das Ende der Reduction zu erreichen. Bei weiterem Zusatz von Zinkstaub trat nach $^1/_2$ stündigem Kochen momentan Farbenumschlag ein. Die intensiv rothe Farbe des Azokörpers verschwand, und die Lösung erschien in gelblichgrünem Tone, zum Zeichen dass die Reduction beendet ist.

Zur Umlagerung der Hydrazoverbindung wurden 100 Grm. Alkohol zugegeben und 10 Minuten lang gekocht, um die Hydrazoverbindung in Lösung zu bringen. Diese alkoholische Lösung wurde dann mittels Saugpumpe schnell in eine heisse Lösung

[1]) Ber. 17, 473.

von 40 Grm. concentrirter Salzsäure in 40 Ccm. Wasser filtrirt. Dabei schied sich das salzsaure Salz der Diphenylbase sofort in voluminösen Flocken aus. Der Zinkschlamm wurde noch mehrmals mit Alkohol ausgezogen und die Umlagerung des gelösten Hydrazokörpers in der obigen Weise bewerkstelligt. Wenn auch der weitaus grösste Theil des Hydrazokörpers im ersten alkoholischen Auszug vorhanden war, so befanden sich doch in den weiteren alkoholischen Lösungen noch ganz beträchtliche Mengen davon. Die Ausbeute betrug ca. 68%.

Beim Ueberdestilliren des Filtrates wird die anfänglich roth gefärbte Lösung immer dunkler braunroth und mit dem Alkohol geht ein roth gefärbtes Oel über, das auch G. Schultz in seiner Abhandlung über die Base angiebt. Die Farbe des Filtrates des salzsauren Salzes der Base ist eine rothviolette, genau so wie beim Benzidin und Tolidin.

Den früheren Angaben von G. Schultz sind zur Charakterisirung der Base noch folgende hinzuzufügen:

Die Base bildet ein Dichlorhydrat in Form prachtvoll perlmutterglänzender Blättchen, die sich leicht in Wasser und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol lösen. Die Analyse ergab:

0,5420 Grm. Subst. gaben 0,4876 Grm. AgCl und 0,0021 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{16}H_{20}N_2.2HCl$:	Gefunden:
Cl	22,44	22,23 %.

Ein Monochlorhydrat, wie es leicht beim Benzidin entsteht, wurde nicht beobachtet.

Die aus dem Chlorhydrat erhaltene freie Base erwies sich als eine dunkle, harzige, nicht krystallisationsfähige Masse.

Die Dibenzylidenverbindung der Base scheidet sich, wenn man die alkoholische Lösung letzterer einige Stunden lang auf dem Wasserbade mit Benzaldehyd erwärmt, beim Erkalten direct krystallisirt aus. Aus Alkohol, worin die Verbindung schwer löslich ist, lässt sie sich reinigen. Sie bildet sehr schöne, gelbe Nädelchen, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter löslich in heissem Alkohol sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 124°—125°. Durch verdünnte mineralische Säuren tritt Zerlegung ein unter Abspaltung von Benzaldehyd.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,2640 Grm. Subst. gaben 0,8355 Grm. CO_2 u. 0,1698 Grm. H_2O.
II. 0,2464 Grm. Subst. gaben 0,7793 Grm. CO_2 u. 0,1573 Grm. H_2O.
0,2254 Grm. Subst. gaben 14,5 Ccm. N bei 12° und 718 Mm. B.

	Berechnet für $C_{20}H_{28}N_2$:	Gefunden: I.	II.
C	86,54	86,28	86,26 %
H	6,73	7,15	7,09 „
N	6,73	6,95	—.

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung der salzsauren Base mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung im Ueberschuss scheidet sich momentan ein grüner Krystallbrei aus, der sich aus Alkohol umkrystallisiren lässt. Es wurden schliesslich prachtvoll gelbe, goldglänzende Blättchen erhalten, die in Wasser und heissem Alkohol leicht, in Aether sehr schwer löslich sind und ohne zu schmelzen bei 225° unter anfänglichem Braunwerden eine vollständige Zersetzung erleiden. Die Analyse, welche nach Vermischen des Körpers mit Kupferoxyd leicht ausgeführt werden konnte, ergab die Formel für das Dipikrat der Base.

I. 0,2852 Grm. Subst. gaben 0,5003 Grm. CO_2 u. 0,1027 Grm. H_2O.
II. 0,3014 Grm. Subst. gaben 0,5288 Grm. CO_2 u. 0,1101 Grm. H_2O.
0,2469 Grm. Substanz gaben 36,5 Ccm. N bei 15° und 712 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_{32}H_{28}N_8O_{14}$:	Gefunden: I.	II.
C	48,14	47,84	47,85 %
H	3,72	4,00	4,06 „
N	16,05	16,20	—.

Beim Umkrystallisiren dieses Dipikrates aus Alkohol ohne weiteren Pikrinsäurezusatz fand hydrolytische Spaltung unter Ausscheidung des in Alkohol und Wasser sehr schwer löslichen Monopikrates der Base statt. Dasselbe stellt gelbe, glänzende Nädelchen vor, die sich ebenfalls, ohne zu schmelzen, bei 225°—230° zersetzen. Die Analyse ergab die empirische Zusammensetzung: $C_{22}H_{24}N_5O_7$.

I. 0,2058 Grm. Subst. gaben 0,4218 Grm. CO_2 u. 0,0982 Grm. H_2O.
II. 0,1871 Grm. Subst. gaben 0,3837 Grm. CO_2 u. 0,0889 Grm. H_2O.
0,2212 Grm. Substanz gaben 29,2 Ccm. N bei 14° und 714 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_{22}H_{24}N_6O_7$:	Gefunden: I.	II.
C	56,17	55,90	55,93 %
H	5,11	5,30	5,28 „
N	14,89	14,94	—.

Bei dieser Gelegenheit wurde vergleichsweise das Verhalten von Pikrinsäure gegen Benzidin und Tolidin studirt.

Eine alkoholische Benzidinlösung wurde mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung im Ueberschuss versetzt. Es entstand ein gelblichgrüner Niederschlag, der sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol (mit erheblichem Pikrinsäurezusatz) und auch beim Stehenlassen in dieser alkoholischen Lösung nach einigen Tagen vollständig in Benzidin und Pikrinsäure zersetzte. In absolut alkoholischer Lösung, worin dann die Reaction ausgeführt wurde, erwies sich der ausgefallene Körper als beständig, so dass der Zersetzungsvorgang eine hydrolytische Spaltung darstellt. In Wasser und Alkohol leicht, in Aether sehr schwer löslich, zersetzt sich der neue Körper bei 190° unter denselben Erscheinungen, wie das bereits oben beschriebene Pikrat der Diäthyldiphenylbase ohne zu schmelzen. Die ausgeführte Elementaranalyse, die sich mit Kupferoxyd auch hier leicht ausführen liess, ergab das Vorhandensein eines Dipikrates des Benzidins von der empirischen Zusammensetzung: $C_{24}H_{18}N_8O_{14}$.

I. 0,2479 Grm. Subst. gaben 0,4054 Grm. CO_2 u. 0,0692 Grm. H_2O.
II. 0,1892 Grm. Subst. gaben 0,3095 Grm. CO_2 u. 0,0518 Grm. H_2O.
0,2014 Grm. Subst. gaben 31,4 Ccm. N bei 14° und 716 Mm. B.

	Berechnet für $C_{24}H_{18}N_8O_{14}$:	Gefunden: I.	II.
C	44,86	44,60	44,62 %
H	2,80	3,10	3,04 „
N	17,45	17,28	—.

Weiter wurde eine alkoholische Tolidinlösung mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung im Ueberschuss versetzt, wobei ein hellgelber, krystallisirter Niederschlag ausfiel. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol trat ebenfalls Zersetzung ein, wenn auch nicht so schnell und leicht, wie beim Pikrat des Benzidins. Beim Stehenlassen des Niederschlags in der alkoholischen

Lösung begann zwar eine Spaltung sofort, allein eine völlige Trennung in Tolidin und Pikrinsäure, wie dies beim Benzidinpikrat der Fall ist, erfolgte selbst nach Wochen nicht und es scheint ein bestimmter Gleichgewichtszustand in der Lösung einzutreten. Dabei bildete sich vorwiegend ein hellroth gefärbter Körper mit gelben Partikelchen gemengt. Leider liess sich derselbe nicht isoliren; es liegt aber die Wahrscheinlichkeit sehr nahe, dass durch theilweise hydrolytische Spaltung hervorgerufen das Monopikrat des Tolidins vorgelegen hat.

In absolut alkoholischer Lösung war auch der erhaltene Niederschlag beständig. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie beim Pikrat des Benzidins. Beim Erhitzen beginnt die Zersetzung bei 215° ohne Schmelzen. Dass ein Dipikrat des Tolidins vorlag, ergab die Analyse:

I. 0,1731 Grm. Subst. gaben 0,2937 Grm. CO_2 u. 0,0545 Grm. H_2O.
II. 0,2120 Grm. Subst. gaben 0,3596 Grm. CO_2 u. 0,0675 Grm. H_2O.
0,1883 Grm. Subst. gaben 28,6 Ccm. N bei 13° und 714 Mm. B.

	Berechnet für $C_{26}H_{22}N_8O_{14}$:	Gefunden: I.	II.
C	46,57	46,27	46,26 %
H	3,28	3,50	3,54 „
N	16,72	16,86	—.

Das Verhalten der Pikrate der drei homologen Basen: Benzidin, Tolidin und Diamidodiäthyldiphenyl in wässriger Lösung und beim Erhitzen steht mit dem Grade der Homologie der Basen im Zusammenhang und zwar dergestalt, als sich das Benzidin als die schwächste, das Diamidodiäthyldiphenyl als die stärkste Base unter ihnen erweist, während das Tolidin in der Mitte steht. Analog ist das Verhalten beim Erhitzen. Es liegen die Zersetzungspunkte des Dipikrates des Benzidins bei 190°, des von Tolidin bei 215° und des dipikrinsauren Diamidodiäthydiphenyls bei 225°.

Analog sind ferner die Löslichkeitsverhältnisse der schwefelsauren Salze in Wasser. Benzidinsulfat ist in Wasser fast unlöslich, Tolidinsulfat schwer löslich, schwefelsaures Diamidodiäthyldiphenyl verhältnissmässig leicht löslich.

Die Mutterlaugen des salzsauren Salzes des Diamidodiäthyldiphenyls wurden eingedampft, und der harzige, schmierige Rückstand mit Thierkohle in wässriger Lösung gekocht. Beim

Eindampfen des salzsauren Filtrates hinterblieb ein in Blättchen krystallisirender, noch ziemlich unreiner Körper.

Die wässrige Lösung desselben wurde mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt, ausgeäthert und der Aether abdestillirt. Der Rückstand war theils ein öliges, theils ein harziges Produkt. Das erstere wurde von der harzigen Masse abgegossen und mehrmals im Vacuum fraktionirt. Schliesslich resultirte als Hauptbestandtheil desselben ortho-Amidoäthylbenzol vom Siedep. 216°—218°.

Die harzige Masse, welche nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt, die Lösung zur Trockene verdampft und die zurückbleibenden Blättchen von brauner Farbe durch Umkrystallisiren aus Alkohol, worin sie sich zum Unterschied vom salzsauren Salz der Hauptbase schwer lösten, gereinigt.

Die Analyse dieses salzsauren Salzes ergab die Zusammensetzung: $C_{16}H_{20}N_2.2HCl$.

I. 0,2534 Grm. Subst. gaben 0,5697 Grm. CO_2 u. 0,1651 Grm. H_2O.
II. 0,2003 Grm. Subst. gaben 0,4502 Grm. CO_2 u. 0,1284 Grm. H_2O.
0,3160 Grm. Subst. gaben 0,2808 Grm. AgCl u. 0,0048 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{16}H_{20}N_2.2HCl$:	Gefunden: I.	II.
C	61,54	61,32	61,30 %
H	7,05	7,24	7,12 „
N	8,97	9,24	—
Cl	22,44	22,31	—
	100,00	100,11.	

Die freie Base konnte, wie bereits erwähnt, nicht krystallisirt erhalten werden. Sie stellte sich dar als eine zähe, syrupartige Substanz, die sich in Alkohol und Aether löste.

Beim Kochen der alkoholischen Lösung der Base mit Benzaldehyd auf dem Wasserbade scheidet sich beim Erkalten die Monobenzylidenverbindung in glänzenden, sehr schönen Blättchen aus. Der Körper schmilzt bei 110°—112° und ist in Alkohol und Benzol löslich. Die Analyse ergab die Zusammensetzung: $C_{23}H_{24}N_2$.

I. 0,1646 Grm. Subst. gaben 0,5033 Grm. CO_2 u. 0,1080 Grm. H_2O.
II. 0,2005 Grm. Subst. gaben 0,6148 Grm. CO_2 u. 0,1335 Grm. H_2O.
0,1932 Grm. Subst. gaben 15,1 Ccm. N bei 13° und 712 Mm. B.

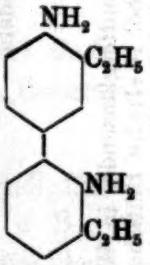
	Berechnet für $C_{28}H_{24}N_2$:	Gefunden: I.	II.
C	83,89	83,40	83,62 %
H	7,60	7,30	7,40 „
N	8,51	8,62	—.

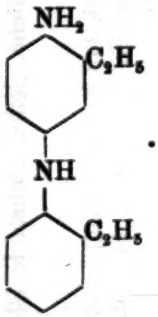
Beim Versetzen der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes der Base mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung fiel ein Pikrat in gelben Blättchen aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol eine prachtvoll goldgelbe Farbe annahmen. Sie waren in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich und zersetzten sich beim Erhitzen bei 235°—240° ohne zu schmelzen. Die Analyse bestätigte das Vorliegen eines Monopikrates von der Zusammensetzung: $C_{22}H_{24}N_5O_7$.

I. 0,2508 Grm. Subst. gaben 0,5143 Grm. CO_2 u. 0,1198 Grm. H_2O.
II. 0,1796 Grm. Subst. gaben 0,3683 Grm. CO_2 u. 0,0850 Grm. H_2O.
0,2650 Grm. Subst. gaben 36,1 Ccm. N bei 16° und 716 Mm. B.

	Berechnet für $C_{22}H_{24}N_5O_7$:	Gefunden: I.	II.
C	56,17	55,91	55,92 %
H	5,11	5,31	5,26 „
N	14,89	14,95	—.

Mit Eisenchlorid giebt die stark verdünnte salzsaure Lösung der neuen Base eine intensiv blaugrüne Färbung, welche auf Zusatz von einem Ueberschuss concentrirter Salzsäure wieder verschwindet. Leider war es in Folge der geringen Mengen der vorliegenden Base nicht möglich, weitere Reactionen zur sicheren Feststellung der Constitution derselben vorzunehmen und so die Frage zu entscheiden, ob eine Diphenylbase (I) oder eine Diphenylaminbase (II) vorgelegen hat.

I 

II 

Die Monobenzylidenverbindung, das Monopikrat und die Färbung mit Eisenchlorid sprechen für die Base II, also für die Diphenylaminbase.

Zusammenstellung der in obigen Abschnitten behandelten Verbindungen.

	Name	empirische Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in Wasser, Alkohol u. a. Bemerkungen	
1.	ortho-Nitroäthylbenzol	$C_8H_9NO_2$	— 23°	223°—224°	werden durch Kohlensäure oder flüssige Luft fest.	
2.	para-Nitroäthylbenzol	$C_8H_9NO_2$	— 32°	241°—242°		
3.	para-nitroäthylbenzolsulfosaures Natrium	$C_8H_8NSO_5Na$	—	—	Leicht löslich in Wasser. Schöne lange Nadeln.	
4.	Diphenylbasen:	$C_{16}H_{20}N_2$	—	—		
	a) Dimeta-diäthyl-dipara-diamidodiphenyl	$C_{16}H_{20}N_2$	—	—		
	α) salzsaures Salz der Base	$C_{16}H_{20}N_2.2HCl$	—	—	perlmutterglänzende, in Wasser und Alkohol lösliche Blättchen.	
	β) Dibenzylidenverbindung	$C_{30}H_{28}N_2$	124°—125°	—	unlöslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem Alkohol.	
	γ) Pikrate der Base	—	—	—		
	γ_1) Dipikrat	$C_{28}H_{26}N_8O_{14}$	bei 225° tritt Zersetzung ein	—	In Wasser und heissem Alkohol leicht, in Aether schwer lösliche, goldglänzende Blättchen.	
	γ_2) Monopikrat	$C_{22}H_{24}N_5O_7$	bei 225°—230° tritt Zers. ein	—	In Wasser und Alkohol sehr schwer lösliche, gelbe, glänzende Blättchen.	
	b) Diphenylbase, bezw. Diphenylaminbase unbek. Constitution	$C_{16}H_{20}N_2$	—	—		
	α) HCl-Salz	$C_{16}H_{20}N_2$	—	—	In Alkohol schwer lösliche Blättchen.	
	β) Monobenzylidenverbindung	$C_{28}H_{24}N_4$	110°—112°	—	Glänzende Blättchen, in Alkohol und Benzol löslich.	
	γ) Monopikrat	$C_{22}H_{24}N_5O_7$	bei 235°—240° Zersetzung	—	Goldglänzende Blättchen, in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich.	
5.	Dipikrat des Benzidins	$C_{24}H_{18}N_8O_{14}$	zersetzt sich bei 190°	—	Gelbes krystall. Pulver. In Wasser u. Alkohol leicht, in Aether sehr schwer lösl.	Beide sind nur in absolut alkohol. Lösung beständig.
6.	Dipikrat des Tolidins	$C_{26}H_{22}N_8O_{14}$	zersetzt sich bei 215°	—	Grünlichgelbes Pulver. Löslichkeit wie beim Dipikrat des Benzidins.	

III. Tetrazofarbstoffe aus Diamidodiäthyldiphenyl.

Das Diamidodiäthyldiphenyl lässt sich mit 2 Mol. Natriumnitrit leicht diazotiren. Die erhaltene Tetrazoverbindung liefert mit den bekannten Componenten Disazofarbstoffe, welche an die aus o-Tolidin erhaltenen sehr erinnern.

Es wurden die mit Naphthionsäure, 2-Naphtylamin-6-sulfosäure, Salicylsäure und 1-Amido-8-naphtol-3-6-disulfosäure erhaltenen in grösserer Menge dargestellt und eingehender untersucht.

Dabei ergab sich, dass die Tetrazoverbindung mit Naphthionsäure noch schwieriger combinirt als das Tetrazoditolyl, welches wieder schwieriger als Tetrazodiphenylchlorid sich mit Naphthionsäure verbindet.

Im Uebrigen zeigt dieser dem Kongo (aus Benzidin) und Benzopurpurin 4 B (aus Tolidin) analoge Farbstoff folgende Eigenschaften:

Die Löslichkeit des Farbstoffes (Natronsalz) in Wasser ist schwerer als die von Benzopurpurin 4 B, welches wieder schwerer löslich ist als Kongo. Er krystallisirt aus Wasser in grünlich schimmernden Kryställchen.

I. 0,2690 Grm. Substanz gaben 0,0458 Grm. Na_2SO_4.
II. 0,2892 Grm. Substanz gaben 0,04888 Grm. Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Na	5,35	5,12	5,18 %.

Gegen Licht und Säure (Essigsäure) ist der neue Farbstoff echter als Benzopurpurin 4 B, welches seinerseits echter als Kongo ist.

Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle schwächer als Benzopurpurin 4 B, welches schwächer als Kongo färbt. Aehnliche Unterschiede, wie sie die Farbstoffe aus den drei Basen Benzidin, Tolidin und Diamidodiäthyldiphenyl einerseits und Naphthionsäure andererseits zeigen, wurden auch bei den Farbstoffen aus den drei Basen mit anderen Componenten, namentlich 2-Naphtylamin-6-sulfosäure erhalten.

Während z. B. der Farbstoff (Natronsalz) aus Tetrazodiphenyl und 2-Naphtylamin-6-sulfosäure unlöslich ist, sind die aus Tetrazoditolyl und Tetrazodiäthyldiphenyl hergestellten Farbstoffe in Wasser löslich.

Im Uebrigen bieten die neuen aus Tetrazodiäthyldiphenyl hergestellten Farbstoffe nichts Bemerkenswerthes, was sie von den bekannten analogen Farbstoffen charakteristisch unterscheiden würde.

Mittheilungen aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig von H. Beckurts.

I. Beiträge zur Kenntniss der Rhodanessigsäuren und der Thiooxyfettsäureanilide;

von

H. Beckurts und G. Frerichs.

Wie wir durch frühere Untersuchungen nachgewiesen haben[1]), entsteht durch Einwirkung von Rhodankalium auf Chloressigsäure eine Isorhodanverbindung, die Isorhodanessigsäure:

Derivate der Isorhodanessigsäure erhält man leicht, indem man auf Verbindungen der Chloressigsäure Rhodankalium einwirken lässt. So entsteht aus Chloressigsäureäthylester der Isorhodanessigsäureäthylester, $CH_2(NCS)COOC_2H_5$, aus Chloracetamid Isorhodanacetamid, $CH_2(SCS)CONH_2$.

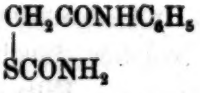
Ein eigenthümliches Verhalten zeigt die Isorhodanessigsäure gegen aromatische Aminbasen.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1900, S. 9.

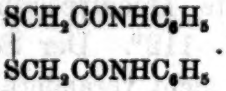
Um organische Salze der Isorhodanessigsäure darzustellen, liessen wir auf Anilinchlorhydrat isorhodanessigsaures Kalium einwirken und erhielten dadurch eine Verbindung, welche zwar genau die Zusammensetzung eines isorhodanessigsauren Anilins besass, in seinem Verhalten aber durchaus keine Aehnlichkeit mit einem Salze des Anilins zeigte. Vor allem gelang es nicht, aus dieser Verbindung durch Alkalien das Anilin oder durch Mineralsäuren die Isorhodanessigsäure wieder abzuscheiden. In unserer früheren Mittheilung hatten wir die Vermuthung ausgesprochen, dass die entstandene Verbindung eine ringförmige Structur besitzen würde, diese Vermuthung hat sich aber nicht bestätigt, denn wie sich bald herausstellte, war die erhaltene Verbindung identisch mit einem Körper, den Jäger[1]) aus Anilin, Chloressigsäure und Rhodanammonium darstellte und als Phenylthiohydantoinsäure von der Formel:

bezeichnete. Derselbe Körper wurde später von Claësson[2]) aus der freien Isorhodanessigsäure und Anilin in ätherischer Lösung dargestellt. Die von Jäger aufgestellte Formel wurde von Claësson als richtig angenommen. Vor kurzer Zeit hat aber Nikolo Rizzo[3]) erkannt, dass die vermeintliche Phenylthiohydantoinsäure nicht als solche, sondern als Carbaminthioglycolsäureanilid,



anzusehen ist.

Durch Kochen mit Wasser in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre hat Rizzo aus dieser Verbindung Thioglycolsäureanilid, $CH_2(SH)CONHC_6H_5$, erhalten, durch Kochen an der Luft dagegen das Oxydationsprodukt des Thioglycolsäureanilids, das Dithioglycolsäureanilid:



[1]) Dies. Journ. [2] 16, 17.
[2]) Ber. 14, 732.
[3]) Gazz. chim. ital. 28, I, 356; Chem. Centralbl. 1898, I, 296.

Rizzo nimmt an, dass beim Kochen mit Wasser das Carbaminthioglycolsäureanilid Kohlensäureanhydrid und Ammoniak abspaltet und in Thioglycolsäureanilid übergeht:

$$\begin{matrix} CH_2CONHC_6H_5 \\ | \\ SCONH_2 \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_2CONHC_6H_5 \\ | \\ SH \end{matrix} + CO_2 + NH_3.$$

Unsere Versuche haben nun aber gezeigt, dass die Umsetzung in anderer Weise erfolgt, und zwar so, dass das Carbaminthioglycolsäureanilid glatt in Cyansäure (CONH) und Thioglycolsäureanilid zerfällt. Kohlensäure und Ammoniak entstehen dann erst durch secundäre Einwirkung des Wassers auf die Cyansäure, $CONH + H_2O = CO_2 + NH_3$.

Viel leichter als durch Kochen mit Wasser lässt sich die Abspaltung der Cyansäure durch Alkalien bewirken. Am besten eignet sich hierzu Ammoniak, weil Aetzkali und Aetznatron bei längerer Einwirkung leicht weitergehende Zersetzungen bewirken können. Die Spaltung des Carbaminthioglycolsäureanilids tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, wenn man eine alkoholische Lösung mit Ammoniak versetzt, man kann aber auch das Anilid mit Ammoniakflüssigkeit erwärmen, bis dasselbe fast völlig in Lösung gegangen ist. Beim Ansäuern der filtrirten Lösung mit Salzsäure fällt dann das Thioglycolsäureanilid krystallinisch aus, während Cyansäure, die an dem stechenden Geruche leicht kenntlich ist, entweicht. Ein kleiner Theil des Thioglycolsäureanilids oxydirt sich schon während des Erhitzens mit Ammoniak zu dem unlöslichen Dithioglycolsäureanilid, welches durch Filtriren entfernt wird. Um eine weitere Oxydation des Filtrates zu verhindern, filtrirt man zweckmässig in ein hohes, mit dem Trichter abgeschlossenes Becherglas hinein, in welchem man vorher aus kohlensaurem Ammon und Salzsäure eine Kohlensäureatmosphäre erzeugt hat. Die Salzsäure fügt man alsdann nach Wegnahme des Filters durch den Trichter hinzu.

Das so dargestellte Thioglycolsäureanilid ist völlig rein und schmilzt bei 111°—112°. Der Schmelzpunkt wird auch durch Umkrystallisiren nicht verändert. Rizzo giebt für diese Verbindung als Schmelzpunkt 105°—107° an, es ist aber anzunehmen, dass man durch Kochen mit Wasser ein weniger reines Produkt erhält als durch die Spaltung mit Ammoniak.

I. 0,1794 Grm. Substanz gaben 0,3780 Grm. CO_2 = 0,1031 Grm. C = 57,47 % C und 0,0932 Grm. H_2O = 0,01035 Grm. H = 5,77 % H.

II. 0,2133 Grm. Substanz gaben 0,2973 Grm. $BaSO_4$ = 0,04083 Grm. S = 19,14 % S.

Berechnet für die Formel C_8H_9NSO:

C = 57,48 %, H = 5,39 %, S = 19,16 %.

Aus der vermeintlichen Phenylthiohydantoinsäure will C. Liebermann[1]) durch Zusammenreiben mit kalter Natronlauge unter Ammoniakentwicklung einen bei 112°—115° schmelzenden Körper erhalten haben, dem er folgende Formel beilegt:

$$\begin{array}{c} C_6H_5NHCSCH_2COOH \\ | \\ NH \\ | \\ C_6H_5HNCSCH_2COOH \end{array}$$

Die von Liebermann angeführten Analysen stimmen auch ganz gut auf diese Formel, es ist uns aber nicht gelungen, einen Körper der von Liebermann angegebenen Zusammensetzung zu erhalten. Wir konnten auch das Auftreten von Ammoniak nicht constatiren, wohl aber trat beim Ansäuern deutlich der Geruch nach Cyansäure auf. Der beim Ansäuern krystallinisch ausfallende Körper erwies sich als völlig identisch mit dem Thioglycolsäureanilid, sowohl in der Zusammensetzung, im Schmelzpunkt und durch seine Löslichkeitsverhältnisse, als auch dadurch, dass sämmtliche Derivate des Thioglycolsäureanilids, welche weiter unten beschrieben werden sollen, völlig gleichmässig aus dem mit Ammoniak und dem nach Liebermann dargestellten Körper erhalten wurden.

Die Analyse des mit Natronlauge erhaltenen Körpers ergab folgende Zahlen:

I. 0,1881 Grm. Substanz gaben 0,3987 Grm. CO_2 = 0,1087 Grm. C = 57,78 % C und 0,0937 Grm. H_2O = 0,01041 Grm. H = 5,53 % H.

II. 0,1785 Grm. Substanz gaben 0,2510 Grm. $BaSO_4$ = 0,03147 Grm. S = 19,31 % S.

Die Formel $CH_2SHCONHC_6H_5$ verlangt:

C = 57,48 %, H = 5,39 %, S = 19,16 %.

---

[1]) Ann. Chem. 207, 129.

Auf welche Weise sich die Differenz zwischen unserer Beobachtung und derjenigen Liebermann's erklärt, vermögen wir nicht anzugeben. Auffallend ist es, dass der von Liebermann angegebene Schmelzpunkt (112°—115°) so wenig von dem von uns für Thiolglycolsäureanilid ermittelten (111°—112°) abweicht. Die von Liebermann angegebene Abspaltung von Ammoniak lässt sich nach der alten Formel der Thiohydantoinsäure einigermaassen erklären:

$$2\left(\begin{matrix}NH_2\\NC_6H_5\end{matrix}\!\!>\!CSCH_2COOH\right) = NH_3 + \begin{matrix}C_6H_5NHCSCH_2COOH\\|\\NH\\|\\C_6H_5NHCSCH_2COOH\end{matrix}.$$

Bei Annahme der richtigen Formel des Carbaminthioglycolsäureanilids wäre aber nur eine Abspaltung von Ammoniak aus einem Molekül des ersteren unter Aufnahme von Wasser denkbar.

Den Beweis der Abspaltung von Cyansäure durch Einwirkung von Ammoniak konnten wir durch folgenden Versuch erbringen:

Etwa 25 Grm. Carbaminthioglycolsäureanilid wurden mit etwa 200 Ccm. 10 procent. wässriger Ammoniakflüssigkeit im Kolben erhitzt, und die erhaltene Lösung zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit kaltem Wasser ausgezogen und der filtrirte Auszug zur Trockne verdampft. Der so erhaltene Rückstand liess sich bereits durch seine Krystallform deutlich als Harnstoff erkennen. Zur völligen Reinigung wurde derselbe nochmals in wenig kaltem Wasser gelöst, filtrirt und eingedampft. Der jetzt fast reine Harnstoff wurde in Alkohol gelöst und durch Zusatz von Aether allmählich in krystallinischer Form ausgefällt. Der Schmelzpunkt stimmte mit demjenigen des Harnstoffs (130°) genau überein.

I. 0,4446 Grm. Substanz gaben 0,3350 Grm. CO_2 = 0,09136 Grm. C = 20,54 % C und 0,2568 Grm. H_2O = 0,02853 Grm. H = 6,41 % H.

II. 0,0912 Grm. Subst. gaben bei 17° und 785 Mm. Druck 7,5 Ccm. feuchten N = 0,0433 Grm. N = 47,44 % N.

Die Formel CH_4N_2O verlangt:

C = 20,00 %, H = 6,66 %, N = 46,66 %.

Die Abspaltung der Cyansäure kann ausser durch Alkalien auch durch organische Basen, Anilin und seine Homologen

herbeigeführt werden. Hierdurch erklärt es sich auch, dass Rizzo aus dem Carbaminthioglycolsäureanilid durch Behandlung mit Anilin Diphenylharnstoff erhalten hat. Die abgespaltene Cyansäure verbindet sich mit Anilin zunächst zu Phenylharnstoff und dieser geht durch weitere Einwirkung von Anilin in Diphenylharnstoff über, unter Abspaltung von Ammoniak:

$$CONH + C_6H_5NH_2 = CO\begin{matrix}NH_2\\NHC_6H_5\end{matrix}$$

$$CO\begin{matrix}NH_2\\NHC_6H_5\end{matrix} + C_6H_5NH_2 = NH_3 + CO\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix}.$$

Auch durch Schmelzen des Carbaminthioglycolsäureanilids tritt die Abspaltung von Cyansäure ein. Letztere polymerisirt sich hierbei zum grössten Theil und liefert leicht zu isolirende, in Nadeln krystallisirte Cyanursäure. Diese Zersetzung bietet einen bequemen Weg zur Darstellung reiner wasserfreier Cyanursäure. Man hat nur nöthig, eine beliebige Menge des Carbaminthioglycolsäureanilids über seinen Schmelzpunkt zu erhitzen, wobei nach ganz kurzer Zeit die Schmelze sich in einen Krystallbrei verwandelt. Bei Behandlung derselben mit Alkohol bleibt dann reine Cyanursäure zurück. Die alkoholische Lösung enthält hauptsächlich Thioglycolsäureanilid, welches man mit Wasser ausfällen kann.

Die Abspaltung von Cyansäure durch Alkalien erklärt auch leicht die Thatsache, dass Rizzo sowohl aus dem Thioglycolsäureanilid als auch aus dem Carbaminthioglycolsäureanilid durch Behandlung mit Jodmethyl und Natriummethylalkoholat Methylthioglycolsäureanilid erhielt. Das Natriummethylalkoholat wirkt hierbei ebenfalls als Alkali, Cyansäure abspaltend, und dann wirkt das Jodmethyl auf das nun vorhandene Thioglycolsäureanilid ein.

Um für die Richtigkeit der von ihm aufgestellten Formel des Carbaminthioglycolsäureanilids weitere Beweise zu erbringen, versuchte Rizzo die Synthese dieser Verbindung auf anderem Wege, und zwar beabsichtigte er, dieselbe aus Rhodanacetanilid darzustellen, welches er durch Einwirkung von Rhodankalium auf Chloracetanilid erhielt. Durch par-

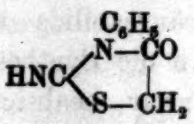
tielle Verseifung der Cyangruppe hätte diese Verbindung Carbaminthioglycolsäureanilid liefern müssen:

$$\begin{matrix} CH_2CONHC_6H_5 \\ | \\ SCN \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_2CONHC_6H_5 \\ | \\ SCONH_2 \end{matrix}.$$

Rizzo berichtet nun, dass er aus Chloracetanilid und Rhodan-Baryum oder -Ammonium das bekannte Rhodanacetanilid vom Schmelzp. 176° erhalten habe, dass es ihm aber nicht gelungen sei, dieses in Carbaminthioglycolsäureanilid überzuführen. In der uns zur Verfügung stehenden Litteratur haben wir das von Rizzo angeführte Rhodanacetanilid nicht auffinden können, dagegen hat vor Kurzem W. Grothe[1]) im hiesigen Laboratorium durch Einwirkung von Rhodankalium auf Chloracetanilid eine bei 86°—87° schmelzende Verbindung erhalten, deren Zusammensetzung der Formel eines Rhodanacetanilids entsprach. Ehe wir nun die Versuche Rizzo's zur Synthese des Carbaminthioglycolsäureanilids aus dem oder dem anderen Rhodanacetanilid wiederholten, haben wir zunächst versucht, den in den Schmelzpunktsangaben Rizzo's und Grothe's für Rhodanacetanilid bestehenden Widerspruch durch näheres Studium der Einwirkung von Rhodankalium auf Chloracetanilid aufzuklären. Wir erhitzten eine alkoholische Lösung von Chloracetanilid mit Rhodankalium einmal etwa 15 Minuten lang und einmal mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade und erhielten im ersteren Falle die von Grothe dargestellte, bei 86°—87° schmelzende Verbindung, im zweiten Falle einen bei 178° (nicht, wie Rizzo angiebt, bei 176°) schmelzenden Körper.

Die Analyse beider Verbindungen ergab die der unitären Formel eines Rhodanacetanilids entsprechende Zusammensetzung.

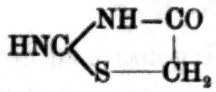
Die nähere Untersuchung des bei 178° schmelzenden Körpers ergab, dass derselbe identisch war mit einer Verbindung, welche als Phenylthiohydantoin,



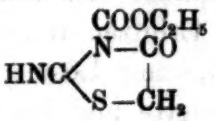
[1]) Archiv d. Pharm. 1900, S. 610.

beschrieben ist und zuerst von Paul J. Meyer[1]) aus Chloracetanilid und Thioharnstoff dargestellt wurde.

Die bei 86°—87° schmelzende Verbindung erwies sich dagegen als ein Derivat der normalen Rhodanessigsäure, nicht, wie wir erwartet hatten, der Isorhodanessigsäure. Wie wir bei unseren früheren Untersuchungen der Rhodanessigsäuren gefunden haben, liefern die Verbindungen der Isorhodanessigsäure durch Erhitzen mit Alkalien Cyanwasserstoff, welcher durch die Berlinerblaureaction leicht nachzuweisen ist. Verbindungen einer normalen Rhodanessigsäure hatten wir bislang nicht erhalten, wohl aber solche, die dem oben erwähnten Phenylthiohydantoin analog zusammengesetzt waren. So liefert das Isorhodanacetamid durch Behandlung mit Ammoniak das Thiohydantoin,

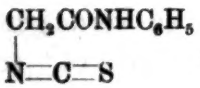


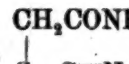
ferner erhielten wir aus Isorhodanacetylurethan durch längeres Erhitzen seiner Lösung einen Thiohydantoincarbonsäureester,



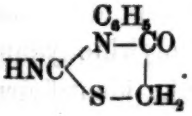
und auf analoge Weise noch einige andere ähnliche Verbindungen.

Es sind nun drei isomere Verbindungen denkbar, welche durch Einwirkung von Rhodankalium auf Chloracetanilid entstehen können:

I. Isorhodanacetanilid,  ,

II. normales Rhodanacetanilid, 

und

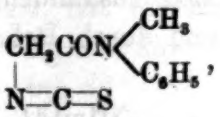
III. Phenylthiohydantoin,  .

Da nun die von Grothe dargestellte Verbindung beim Kochen mit Natronlauge keine Spur von Cyanwasserstoff

[1]) Ber. 10, 1965.

lieferte, dieselbe sich aber andererseits als von dem Phenylthiohydantoin verschieden erwies und sich erst bei längerem Erhitzen ihrer Lösung in dieses verwandelte, so bleibt nur die Annahme eines normalen Rhodanacetanilids übrig.

Wir haben dann auch die übrigen, von Grothe beschriebenen Rhodanacetanilide von Neuem dargestellt und fanden, dass das o-Toluidid, p-Toluidid, p-Xylidid und p-Phenetidid, diejenigen also, welche sich von primären Aminen ableiten, Derivate der normalen Rhodanessigsäure sind, während die aus dem secundären Methylanilin erhaltene Verbindung sich als Isorhodanacetmethylanilid,



erwies, da dasselbe im Gegensatz zu den übrigen Verbindungen deutliche Blausäurereaction gab. Versuche, auch die primären Anilide der Isorhodanessigsäure darzustellen, führten zu keinem Resultate. Nur einmal erhielten wir durch nur etwa zwei Minuten dauerndes Erhitzen von Chloracet-p-toluidid mit Rhodankalium in alkoholischer Lösung einen Körper, welcher die Blausäurereaction lieferte und bei 114° schmolz, während das normale Rhodanacet-p-toluidid bei 125°—126° schmilzt. Die Krystallform beider Körper war dieselbe, und nach längerem Liegen gab der erstere die Blausäurereaction ebenso wenig mehr wie der letztere. Da uns die Darstellung eines die Blausäurereaction liefernden p-Toluidids nicht wieder gelungen ist, so vermögen wir nicht mit Sicherheit anzugeben, ob in dem bei 114° schmelzenden Körper Isorhodanacet-p-toluid vorgelegen hat oder etwa eine Mischung desselben mit der normalen Verbindung.

Durch längeres Erhitzen der alkoholischen Lösung des p- und o-Toluidids konnten wir aus beiden die bereits bekannten Tolylthiohydantoine erhalten, welche durch den Schmelzpunkt identificirt wurden.

Versuche, das Isorhodanacetmethylanilid durch Erhitzen seiner Lösung in die normale Verbindung oder in das entsprechende Thiohydantoin überzuführen, führten zu einem negativen Ergebniss. Selbst durch tagelanges Erhitzen der

Lösung am Rückflusskühler sowohl, wie im geschlossenen Rohr wurde das Isorhodanacetmethylanilid nicht verändert, es gab nach wie vor die Blausäurereaction und zeigte den unveränderten Schmelzpunkt von 79°.[1])

Nachdem durch diese Versuche die Constitution der Rhodanacetanilide aufgeklärt war, versuchten wir, dieselben in die entsprechenden Carbaminthioglycolsäureanilide überzuführen, und zwar gelang uns dieses mit Leichtigkeit mittelst rauchender Salzsäure.

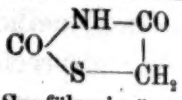
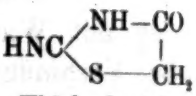
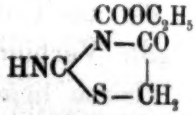
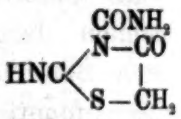
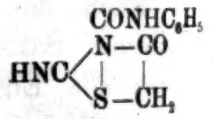
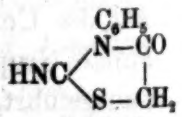
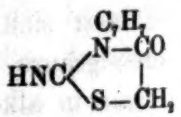
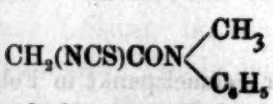
Rhodanacetanilid vom Schmelzp. 86°—87° wurde durch gelindes Erwärmen in rauchender Salzsäure gelöst und die Lösung mit Wasser versetzt. Es schied sich eine krystallinische Verbindung aus, welche völlig reines Carbaminthioglycolsäureanilid darstellte und dieselben Eigenschaften zeigte, wie die aus Chloressigsäure, Anilin und Rhodankalium dargestellte Verbindung.

Ebenso lieferten auch das o- und p-Toluidid durch Behandlung mit rauchender Salzsäure Verbindungen, welche mit den aus Chloressigsäure, o- und p-Toluidin und Rhodanammonium dargestellten und in der Litteratur unter der falschen Bezeichnung Tolylthiohydantoinsäuren beschriebenen Körpern identisch waren und als Carbaminthioglycolsäuretoluidide anzusehen sind.

Auch das Isorhodanacetmethylanilid liess sich durch rauchende Salzsäure glatt in eine Verbindung überführen, welche alle Eigenschaften einer Carbaminthioglycolsäureverbindung zeigte und keine Blausäurereaction mehr lieferte. In diesem Falle muss der partiellen Verseifung der CN-Gruppe zunächst die Umwandlung der Isorhodangruppe $-N=C-S$ in die normale Gruppe $-S-C\equiv N$ vorhergehen, welche, wie oben näher ausgeführt, beim Erhitzen der Lösung des Isorhodanacetmethylanilids nicht eintritt. Das Carbaminthioglycolsäuremethylanilid lässt sich in analoger Weise wie das Anilid auch aus Chloressigsäure, Methylanilin und Rhodankalium darstellen, aber nur in alkoholischer Lösung, nicht wie das Anilid auch in wässriger Lösung. Es bildet glänzende Blättchen, welche

[1]) In der Abhandlung von Grothe ist der Schmelzpunkt in Folge eines Druckfehlers zu 69° angegeben.

in Alkohol löslich, in Wasser unlöslich sind und bei 147° schmelzen. Durch Alkalien spaltet es ebenfalls Cyansäure ab.

Isorhodanessigsäure	Normale Rhodanessigsäure	Ringförmige Verbindung
$CH_2(NCS)COOH$ Freie Isorhodanessigsäure	—	 Senfölessigsäure.
$CH_2(NCS)COOC_2H_5$ Isorhodanessigsäureäthylester	—	—
$CH_2(NCS)CONH_2$ Isorhodanacetamid	—	 Thiohydantoin.
$CH_2(NCS)CONHCOOC_2H_5$ Isorhodanacetylurethan	—	 Thiohydantoincarbonsäureäthylester.
—	—	 Thiohydantoincarbamid.
—	—	 Thiohydantoincarbanilid.
—	$CH_2(SCN)CONHC_6H_5$ Rhodanacetanilid	 Phenylthiohydantoin.
$CH_2(SCN)CONHC_7H_7$ Isorhodanacet-p-toluidid	$CH_2(SCN)CONHC_7H_7$ Rhodanacet-p-toluidid	 p-Tolylthiohydantoin.
 Isorhodanacetmethylanilid	—	—

Die Ergebnisse unserer bisherigen Untersuchungen über die Rhodanessigsäuren lassen sich kurz wie folgt zusammenstellen.

Es giebt drei Reihen von isomeren Verbindungen, welche durch Einwirkung von Rhodankalium auf Chloressigsäure und deren Derivate erhalten werden können: Verbindungen der Isorhodansäure, der normalen Rhodanessigsäure und ringförmige Verbindungen. In der vorstehenden Tabelle sind die Hauptvertreter derjenigen Verbindungen zusammengestellt, welche wir bis jetzt dargestellt haben, oder welche bereits bekannt waren.

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich ist, existiren die Verbindungen der Rhodanessigsäure in der Regel nur in einer oder in zweien der drei Reihen. Ob das p-Toluidid auch in der ersten Reihe in reinem Zustande darstellbar ist, müssen wir als fraglich bezeichnen. Verbindungen, welche der normalen Reihe angehören, liefern nur die aromatischen primären Amine. Alle Ester, auch aromatische Ester, existiren nur in der ersten Reihe, ebenso auch die Verbindungen der aromatisch-secundären Amine. Alle übrigen Verbindungen liefern auch Vertreter der dritten Reihe, welche als beständigste Form der Rhodanessigsäurederivate anzusehen sind. Sowohl die Verbindungen der ersten als die der zweiten Reihe lassen sich durch Behandlung mit rauchender Salzsäure in Verbindungen der Carbaminthioglycolsäure

$$\begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ SCONH_2 \end{array}$$

überführen. Die freie Isorhodanessigsäure liefert mit organischen Basen keine Salze, sondern durch molekulare Umlagerungen ebenfalls Verbindungen der Carbaminthioglycolsäure:

$$CH_2(NCS)COOH + C_6H_5NH_2 = \begin{array}{l} CH_2CONHC_6H_5 \\ | \\ SCONH_2 \end{array}.$$

Dieselbe molekulare Umlagerung tritt nicht nur ein, wenn man die freie Isorhodanessigsäure auf Anilin und dessen Homologen einwirken lässt, sondern auch bei der Einwirkung von Rhodansalzen auf chloressigsaure Amine. Da diese Reaction, wie wir durch weitere Untersuchungen feststellten, ganz all-

gemein auch auf andere Halogenfettsäureamide anwendbar ist, und die aus den entstandenen Carbaminverbindungen leicht zu erhaltenden Thiooxyfettsäureanilide vermöge der SH-Gruppe sehr reactionsfähige Körper darstellen, haben wir unsere Versuche in dieser Richtung noch weiter ausgedehnt, und es sollen einige derselben in dem Folgenden näher beschrieben werden.

Die Thiooxyfettsäureanilide sind vermöge der SH-Gruppe gerade wie die Mercaptane im Stande, eine ausserordentlich grosse Anzahl von Derivaten zu bilden. So entstehen z. B. durch gelinde Oxydation die entsprechenden Dithioverbindungen, mit Halogenalkylen die Derivate einer grossen Anzahl von Alkylthiooxyfettsäuren, mit Aldehyden und Ketonen analoge Verbindungen, wie sie von der freien Thioglycolsäure bereits bekannt sind. Weitere Derivate erhält man mit Halogenfettsäuren und deren Estern, Amiden, Aniliden u. s. w.; so entsteht z. B. aus Thioglycolsäureanilid mit Chloracetanilid und Kali das Thiodiglycolsäureanilid:

$$CH_2ClCONHC_6H_5 + CH_2SHCONHC_6H_5 + KOH = S\begin{<}CH_2CONHC_6H_5\\CH_2CONHC_6H_5\end{>} + H_2O + KCl.$$

Dieselbe Verbindung hat Rizzo aus Chloracetanilid und Ammoniumsulfhydrat erhalten:

$$2CH_2ClCONHC_6H_5 + 2NH_4SH = S\begin{<}CH_2CONHC_6H_5\\CH_2CONHC_6H_5\end{>} + 2NH_4Cl + H_2S.$$

Hierbei entsteht zunächst ebenfalls Thioglycolsäureanilid, welches aber sofort auf das noch vorhandene Chloracetanilid einwirkt. Lässt man das Thioglycolsäureanilid auf Chloracettoluidide einwirken, so erhält man gemischte Anilide der Thiodiglycolsäure. Die Zahl der hier möglichen Verbindungen ist ausserordentlich gross, da man ja alle möglichen Chloracetanilide anwenden kann und ebenso sowohl Thioglycolsäureanilide wie die Anilide der Thiomilchsäure und der Thiooxybuttersäure u. s. w.

Auch mit Chlorkohlensäureestern liefern die Anilide der Thiooxyfettsäuren sehr leicht Derivate, so erhält man z. B. aus Thioglycolsäureanilid und Chlorkohlensäureäthylester eine Verbindung der Formel

$$CO\begin{<}SCH_2CONHC_6H_5\\OC_2H_5\end{>},$$

das Carboxäthylthioglycolsäureanilid.

Denkt man sich in dieser Verbindung die Gruppe OC_2H_5 durch die Amidogruppe NH_2 ersetzt, so hat man wieder das Ausgangsprodukt, das Carbaminthioglycolsäureanilid. Praktisch ist diese Reaction aber nicht ausführbar, da bei der Behandlung des Esters mit Ammoniak aus dem zunächst entstehenden Carbaminthioglycolsäureanilid durch das im Ueberschuss vorhandene Ammoniak sofort wieder Cyansäure abgespalten wird und wieder Thioglycolsäureanilid entsteht.

Das Wasserstoffatom der SH-Gruppe ist ferner durch Metalle ersetzbar, z. B. durch Kupfer, welches hier in der Oxydulform auftritt. Versetzt man eine ammoniakalische Lösung des Thioglycolsäureanilids mit Kupfersulfatlösung, so entsteht ein flockiger, gelbgrau gefärbter Niederschlag, welcher aus Cuprothioglycolsäureanilid,

$$\begin{array}{l}Cu{-}SCH_2CONHC_6H_5\\|\\Cu{-}SCH_2CONHC_6H_5\end{array},$$

und aus Dithioglycolsäureanilid,

$$\begin{array}{l}S{-}CH_2CONHC_6H_5\\|\\S{-}CH_2CONHC_6H_5\end{array},$$

besteht. Letzteres entsteht durch Oxydation eines Theiles des Thioglycolsäureanilids, welche durch das Kupfersulfat bewirkt wird.

Wir haben von der ausserordentlich grossen Zahl der Derivate der Thiooxyfettsäureanilide seither nur einige dargestellt. Die Darstellung derselben und ihre Eigenschaften sollen im Folgenden beschrieben werden.

Dithioglycolsäureanilid.

Das einfachste Derivat des Thioglycolsäureanilids ist das erste Oxydationsprodukt desselben, das Dithioglycolsäureanilid,

$$\begin{array}{l}SCH_2CONHC_6H_5\\|\\SCH_2CONHC_6H_5\end{array},$$

welches bereits von Rizzo erhalten wurde. Die Oxydation des Thioglycolsäureanilids erfolgt in alkalischer Lösung schon

durch den Sauerstoff der Luft. Am einfachsten erhält man die Verbindung, wenn man eine alkoholische Lösung von Thioglycolsäureanilid mit Eisenchloridlösung versetzt. Das Eisenchlorid wird hierbei zu Eisenchlorür reducirt. Es tritt aber nicht, wie beim Kupfer, Eisen an Stelle des Wasserstoffatoms der SH-Gruppe. Auch aus dem in ammoniakalischer Lösung mit Kupfersulfat erhaltenen Niederschlag erhält man leicht das Dithioglycolsäureanilid durch Ausziehen mit heissem Alkohol. Die auf diese Weise dargestellte Verbindung besitzt die von Rizzo bereits angegebenen Eigenschaften und schmilzt bei 160°—161°.

I. 0,1915 Grm. Substanz gaben 0,4056 Grm. CO_2 = 0,1106 Grm. C = 57,75 % C und 0,0811 Grm. H_2O = 0,090 Grm. H = 4,70 % H.

II. 0,3455 Grm. Substanz gaben bei 14° und 749 Mm. Druck 25,2 Ccm. feuchten N = 0,02923 Grm. N = 8,46 % N.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2S_2O_2$:

C = 57,83 %, H = 4,82 %, N = 8,43 %.

Das bei der Oxydation mit Kupfersulfat entstehende Cuprothioglycolsäureanilid

$$\begin{matrix} CuSCH_2CONHC_6H_5 \\ | \\ CuSCH_2CONHC_6H_5 \end{matrix}$$

bleibt beim Ausziehen des Niederschlages mit Alkohol als ein amorphes, gelbes, nach dem Trocknen braunes Pulver zurück, welches in allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich ist.

I. 0,2688 Grm. Substanz gaben 0,4100 Grm. CO_2 = 0,1118 Grm. C = 41,59 % C und 0,0357 Grm. H_2O = 0,00952 Grm. H = 3,54 % H.

II. 0,3524 Grm. Substanz gaben bei 14° und 739 Mm. Druck 19,1 Ccm. feuchten N = 0,0218 N = 6,18 % N.

III. 0,3891 Grm. Substanz gaben 0,1333 Grm. Cu_2S = 27,32 % Cu.

Die Formel $Cu_2C_{16}H_{16}N_2S_2O_2$ verlangt:

C = 41,92 %, H = 3,49 %, N = 6,11 %, Cu = 27,51 %.

Aethylthioglycolsäureanilid, $C_2H_5SCH_2CONHC_6H_5$.

Thioglycolsäureanilid (1 Mol.) wurde in alkoholischer Lösung mit Jodäthyl (etwas mehr als 1 Mol.) und alkoholischer Kalilauge (1 Mol. KOH entsprechend) auf dem Wasserbade am Rückflusskühler so lange erhitzt, bis die alkalische Reaction der Flüssigkeit verschwunden war, was in ganz kurzer

Zeit erfolgte. Gleichzeitig zeigte eine Probe der Flüssigkeit nach Zusatz von Ammoniak keine reducirende Einwirkung auf Kupfersulfat mehr, sondern wurde durch eine sehr geringe Menge desselben sofort rein blau gefärbt, während bei Gegenwart von Thioglycolsäureanilid ein gelbgrauer Niederschlag entsteht. Die alkoholische Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten mit Wasser versetzt, wodurch eine milchige Trübung entstand und sich Oeltropfen abschieden. Durch Reiben einer kleinen Menge der Emulsion mit einem Glasstabe auf dem Uhrglase wurden bald Krystalle erhalten, welche, der übrigen Menge der Flüssigkeit zugefügt, schnell krystallinische Abscheidung des Körpers veranlassten. Die erhaltene Verbindung wurde in der Weise umkrystallisirt, dass dieselbe in kaltem Alkohol gelöst und die Lösung vorsichtig mit Wasser versetzt wurde, bis eben eine milchige Trübung, aber noch keine Abscheidung von Oeltropfen entstand. Dann wurden einige zurückbehaltene Krystalle eingeimpft, und die Lösung einige Zeit der Ruhe überlassen. Es hatten sich nun reichliche Mengen farbloser blättchenförmiger Krystalle gebildet und ein weiterer vorsichtiger Zusatz von Wasser vermehrte diese Abscheidung nach einiger Zeit noch beträchtlich. Mit dem Hinzufügen von Wasser wurde so lange fortgefahren, bis ein weiterer Zusatz keine Trübung der Mutterlauge hervorrief. Das Aethylthioglycolsäureanilid schmilzt bei 61°, es löst sich sehr leicht in kaltem Alkohol, in Wasser ist es so gut wie unlöslich.

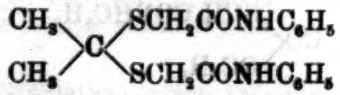
I. 0,2542 Grm. Substanz gaben 0,3052 Grm. $BaSO_4$ = 0,0415 Grm. S = 16,48 % S.

II. 0,1854 Grm. Substanz gaben 0,4170 Grm. CO_2 = 0,1137 Grm. C = 61,32 % C und 0,1078 Grm. H_2O = 0,01198 Grm. H = 6,46 % H.

Die Formel $C_{10}H_{13}NSO$ verlangt:

61,53 % C, 6,66 % H, 16,41 % S.

Dimethylmethylenthioglycolsäureanilid,



Thioglycolsäureanilid wurde in überschüssigem Aceton gelöst, was bereits leicht in der Kälte erfolgte, und in die Lösung etwa 10 Minuten lang Salzsäuregas eingeleitet. Die

hierdurch stark erwärmte Flüssigkeit wurde nach dem Abkühlen in kaltes Wasser gegossen und die erhaltene krystallinische Abscheidung aus reinem Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung bildet farblose Nadeln, welche schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem, unlöslich in Wasser sind und bei 170° schmelzen.

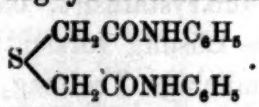
I. 0,2528 Grm. Substanz gaben 0,5614 Grm. CO_2 = 0,1531 Grm. C = 60,56 % C und 0,1342 Grm. H_2O = 0,0149 Grm. H = 5,89 % H.

II. 0,3936 Grm. Subst. gaben bei 20° und 751 Mm. Druck 26,5 Ccm. feuchten N = 0,02994 Grm. N = 7,51 % N.

Die Formel $C_{18}H_{22}N_2S_2O_2$ verlangt:

C = 60,96 %, H = 5,88 %, N = 7,48 %.

Thiodiglycolsäureanilid,



Gleiche Moleküle Thioglycolsäureanilid und Chloracetanilid wurden in heissem Alkohol gelöst und die berechnete Menge alkoholischer $^1/_2$ norm. Kalilauge hinzugefügt. Es trat sofort Ausscheidung von Chlorkalium auf. Die Mischung wurde noch einige Zeit erhitzt, dann das Chlorkalium abfiltrirt und das Filtrat mit Wasser versetzt. Der ausgeschiedene Körper wurde aus Alkohol umkrystallisirt und stellte so feine Nadeln dar, welche bei 166°—167° schmolzen.

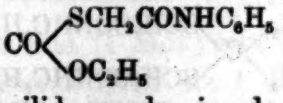
0,1998 Grm. Substanz gaben 0,4716 Grm. CO_2 = 0,1286 Grm. C = 64,36 % C und 0,0974 Grm. H_2O = 0,0108 Grm. H = 5,41 % H.

Die Formel $C_{16}H_{16}N_2O_2S$ verlangt:

C = 64,00 %, H = 5,33 %.

Rizzo führt für das Thiodiglycolsäureanilid, welches er aus Chloracetanilid und Ammoniumsulfhydrat darstellte, 165° als Schmelzpunkt an, während R. Anschütz und F. Biermann[1]) für dieselbe auf anderem Wege (aus Thiodiglycolsäuredichlorid und Anilin) dargestellte Verbindung 168° angeben.

Carboxäthylthioglycolsäureanilid,



Thioglycolsäureanilid wurde in der berechneten Menge alkoholischer $^1/_2$ norm. Kalilauge gelöst und die Lösung mit

[1]) Ann. Chem. 273, 64—73.

Chlorkohlensäureäthylester (gleiche Moleküle) versetzt. Es trat schon in der Kälte sofort Ausscheidung von Chlorkalium ein, so dass Erwärmen nicht nöthig war. Durch Zusatz von Wasser wurde der Körper abgeschieden und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Er stellt farblose flache Nadeln dar, welche bei 99° schmelzen.

I. 0,2563 Grm. Substanz gaben 0,5214 Grm. CO_2 = 0,1422 Grm. C = 55,48 % C und 0,1272 Grm. H_2O = 0,01413 Grm. = 5,51 % H.

II. 0,2307 Grm. Substanz gaben 0,2356 Grm. $BaSO_4$ = 0,03236 Grm. S = 14,03 % S.

III. 0,3386 Grm. Substanz gaben bei 18° und 762 Mm. Druck 17,7 Ccm. feuchten N = 0,0205 Grm. N = 6,05 % N.

Berechnet für $C_{11}H_{13}NSO_3$:

C = 55,23 %, H = 5,44 %, S = 13,39 %, N = 5,86 %.

α-Carbaminthiomilchsäureanilid,

$$CH_3CHSCONHC_6H_5$$
$$|$$
$$CONH_2$$

15 Grm. α-Brompropionsäure und 9 Grm. Anilin wurden in etwa 100 Ccm. Alkohol gelöst und die Lösung mit 10 Grm. Rhodankalium einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde Wasser hinzugefügt, so dass sich das entstandene Anilid ölig abschied und das ausgeschiedene Chlorkalium in Lösung ging. Durch Impfen mit einer kleinen Menge des durch Reiben mit einem Glasstabe festgewordenen Körpers wurde die ganze Menge desselben leicht krystallinisch erhalten und dann in der Weise umkrystallisirt, dass die kalte alkoholische Lösung bis zur schwachen Trübung mit Wasser versetzt und mit einigen zurückbehaltenen Krystallen geimpft wurde. Es schieden sich glänzende Blättchen aus, welche bei 117° schmolzen, sich leicht in Alkohol lösten, in Wasser aber unlöslich waren.

I. 0,2899 Grm. Substanz gaben 0,5648 Grm. CO_2 = 0,1540 Grm. C = 53,12 % C und 0,1350 Grm. H_2O = 0,0150 Grm. H = 5,17 % H.

II. 0,1905 Grm. Substanz gaben 0,1988 Grm. $BaSO_4$ = 0,0273 Grm. S = 14,33 % S.

III. 0,1615 Grm. Substanz gaben bei 17° und 756 Mm. Druck 17,5 Ccm. feuchten N = 0,0202 Grm. N = 12,50 % N.

Die Formel $C_{10}H_{12}N_2SO_2$ verlangt:

C = 53,67 %, H = 5,35 %, S = 14,28 %, N = 12,50 %.

α-Thiomilchsäureanilid, $CH_3CH(SH)CONHC_6H_5$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das Carbaminthiomilchsäureanilid mit 10 procentiger Ammoniakflüssigkeit bis zur fast völlig erfolgenden Lösung erhitzt, und diese dann in der bei der Darstellung des Thioglycolsäureanilids näher beschriebenen Weise mit verdünnter Salzsäure versetzt, wodurch das Thiomilchsäureanilid sich zunächst ölig abschied, aber leicht durch Reiben mit einem Glasstabe krystallinisch erhalten wurde. Die Reinigung der Verbindung erfolgte ebenso wie bei dem Carbaminthiomilchsäureanilid. Auf diese Weise wurden farblose Blättchen erhalten, welche bei 91° schmolzen.

I. 0,2200 Grm. Substanz gaben 0,4790 Grm. CO_2 = 0,1306 Grm. C = 59,36 % C und 0,1228 Grm. H_2O = 0,01364 Grm. H = 6,20 % H.

II. 0,2420 Grm. Substanz gaben 0,3065 Grm. $BaSO_4$ = 0,04209 Grm S = 17,39 % S.

Die Formel $C_9H_{11}NSO$ verlangt:

C = 59,66 %, H = 6,07 %, S = 17,67 %.

α-Dithiomilchsäureanilid,

$$\begin{matrix} CH_3CHSCONHC_6H_5 \\ | \\ CH_3CHSCONHC_6H_5 \end{matrix}$$

Eine alkoholische Lösung des Thiomilchsäureanilids wurde zunächst mit Eisenchlorid bis zur Gelbfärbung versetzt, und dann Wasser hinzugefügt. Der erhaltene krystallinische Niederschlag wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und lieferte so farblose, bei 160° schmelzende Nadeln.

0,2042 Grm. Substanz gaben 0,4508 Grm. CO_2 = 0,1229 Grm. C = 60,13 % C und 0,1064 Grm. H_2O = 0,0118 Grm. H = 5,77 % H.

Die Formel $C_{18}H_{20}N_2S_2O_2$ verlangt:

C = 60,06 %, H = 5,55 %.

Dieselbe Verbindung wurde auch erhalten durch Oxydation einer ammoniakalischen Lösung des Thiomilchsäureanilids durch Kupfersulfatlösung. Gleichzeitig entstand hierbei das

Cuprothiomilchsäureanilid, $(CH_3CH(SCu)CONHC_6H_5)_2$,

welches feucht eine grüngelbe Farbe besitzt, trocken ein grünlich-braunes amorphes Pulver darstellt.

0,0822 Grm. Substanz gaben 0,0263 Grm. Cu_2S = 0,02097 Grm. Cu = 25,51 % Cu.

Die Formel $C_{18}H_{20}N_2S_2O_2Cu_2$ verlangt: 25,92 % Cu.

α-Aethylthiomilchsäureanilid, $CH_3CH(SC_2H_5)CONHC_6H_5$.

Dasselbe wurde aus Thiomilchsäureanilid, Jodäthyl und alkoholischer Kalilauge in genau derselben Weise dargestellt und umkrystallisirt wie das Aethylthioglycolsäureanilid. Es stellt farblose Blättchen dar, welche bei 97° schmelzen, in Alkohol sehr leicht löslich, in Wasser unlöslich sind.

0,2540 Grm. Substanz gaben 0,5815 Grm. CO_2 = 0,1586 Grm. C = 62,44 % C und 0,1664 Grm. H_2O = 0,01849 Grm. H = 7,28 % H.

Die Formel $C_{11}H_{15}NSO$ verlangt:

C = 62,67 %, H = 7,17 %.

α-Carbaminthiooxybuttersäureanilid, $CH_3CH_2CH(SCONH_2)CONHC_6H_5$.

Diese Verbindung wurde aus α-Brombuttersäure, Anilin, und Rhodankalium in gleicher Weise erhalten wie das Carbaminthiomilchsäureanilid. Es stellt glänzende Blättchen dar, welche bei 120° schmelzen, leicht in Alkohol löslich, in Wasser unlöslich sind.

I. 0,2588 Grm. Substanz gaben 0,5236 Grm. CO_2 = 0,1428 Grm. C = 55,82 % C und 0,1346 Grm. H_2O = 0,01495 Grm. H = 5,84 % H.

II. 0,3108 Grm. Substanz gaben 0,3070 Grm. $BaSO_4$ = 0,04216 Grm. S = 13,56 % S.

III. 0,2092 Grm. Subst. gaben bei 17° und 750 Mm. Druck 22 Ccm. feuchten N = 0,02519 Grm. N = 12,04 % N.

Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2SO_2$:

C = 55,46 %, H = 5,88 %, N = 11,76 %, S = 13,44 %.

α-Thiooxybuttersäureanilid, $CH_3CH_2CH(SH)CONHC_6H_5$.

Carbaminthiooxybuttersäureanilid wurde mit Alkohol und 10procent. Ammoniakflüssigkeit bis zur Lösung erhitzt und mit verdünnter Salzsäure versetzt, wodurch das Thiooxybuttersäureanilid sich ölig abschied und wie das Thiomilchsäureanilid krystallinisch erhalten werden konnte. Es stellt farblose, feine Nadeln dar, welche bei 95° schmelzen,

I. 0,2087 Grm. Substanz gaben 0,2480 Grm. $BaSO_4$ = 0,03406 Grm. S = 16,32 % S.

II. 0,3000 Grm. Subst. gaben bei 24° und 751 Mm. Druck 22 Cem. feuchten N = 0,02215 Grm. N = 7,36 % N.

Die Formel $C_{10}H_{13}NSO$ verlangt:

S = 16,41 %, N = 7,18 %.

Durch Oxydation mit Eisenchlorid in neutraler und mit Kupfersulfat in ammoniakalischer Lösung konnte aus dem Thiooxybuttersäureanilid leicht das

α-Dithiooxybuttersäureanilid,

$$CH_3CH_2CHSCONHC_6H_5$$
$$|$$
$$CH_3CH_2CHSCONHC_6H_5,$$

erhalten werden, welches aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, feine farblose Nadeln darstellt, welche bei 110° schmelzen.

Bei der Oxydation mittelst Kupfersulfat entstand auch hier neben dem Dithiooxybuttersäureanilid das

Cuprothiooxybuttersäureanilid,

$$CH_3CH_2CH(SCu)CONHC_6H_5,$$

welches in seinem Aussehen der Kupferverbindung des Thioglycolsäureanilids gleicht.

0,3542 Grm. Substanz gaben 0,2200 Grm. Cu_2S = 0,0877 Grm. Cu = 24,76 Grm. Cu.

Die Formel $C_{20}H_{24}N_2S_2O_2Cu$ verlangt: 24,90 % Cu_2.

Bei der Oxydation einer alkoholischen Lösung des Thiooxybuttersäureanilids mit Eisenchlorid treten eigenthümliche Farbenerscheinungen auf, indem jeder Zusatz von Eisenchlorid eine tief dunkelviolette Färbung erzeugt, welche aber bald wieder verschwindet und bei einem Ueberschuss von Eisenchlorid einer rein gelben Farbe Platz macht. Fügt man dann Wasser hinzu, so entsteht zunächst eine milchige Trübung und erst nach längerem Stehen scheidet sich die Dithioverbindung krystallinisch ab.

α-Aethylthiooxybuttersäureanilid,

$$CH_3CH_2CH(SC_2H_5)CONHC_6H_5.$$

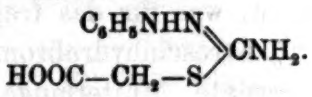
Diese Verbindung wurde aus Thiooxybuttersäureanilid, Jodäthyl und alkoholischer Kalilauge in derselben Weise

erhalten und gereinigt wie das Aethylthioglycolsäureanilid. Es stellte feine farblose Nadeln dar, welche bei 68° schmelzen.

0,2067 Grm. Substanz gaben 0,2128 Grm. $BaSO_4$ = 0,02922 Grm. S = 14,13 % S.

Die Formel $C_{12}H_{17}NSO$ verlangt 14,35 % S.

Die umfangreichen Untersuchungen über die Anilide der Thiooxyfettsäuren haben wir an dieser Stelle abgebrochen. Ueber die im hiesigen Laboratorium für pharmaceutische Chemie von unseren Schülern weiter fortgesetzten Untersuchungen wird später berichtet werden. Die Untersuchung der Einwirkung von Rhodanessigsäure auf Phenylhydrazin und Hydrazin haben wir vorläufig ebenfalls nicht weiter fortgesetzt, wir werden aber später darauf wieder zurückkommen. Inzwischen haben C. Harries und E. Klamt[1]), veranlasst durch unsere erste Mittheilung, ihre Untersuchungen über die Einwirkung der Rhodanessigsäure auf Phenylhydrazin veröffentlicht, welche sie bereits im Jahre 1895 angestellt hatten. Die Verfasser nehmen an, dass die aus Rhodanessigsäure und Phenylhydrazin entstehende Verbindung eine Formel besitzt, welche der von Jäger sowie von Claësson für die Phenylthiohydantoïnsäure aufgestellten analog ist, und bezeichnen die Verbindung als Anilimidocarbaminthioglycolsäure



Diese Annahme ist nun, wie aus den Arbeiten von Rizzo und von uns hervorgeht, keinesfalls berechtigt, und die Untersuchungen von Harries und Klamt bedürfen deshalb einer Nachprüfung.

---

[1]) Ber. 1900 (33), S. 1152.

Ueber Hyoscin und Atroscin;

von

O. Hesse.

In einer früheren Mittheilung[1]) wurde gezeigt, dass wasserfreies reines Hyoscinhydrobromid unter Umständen ein wesentlich höheres Drehungsvermögen zeigt, als bis dahin von mir gefunden wurde, und dass dieser Werth sehr gut mit dem übereinstimmt, den Wentzel[2]) für das aus der Mandragorawurzel frisch dargestellte Hyoscinhydrobromid ermittelte. Es würde dies zunächst andeuten, dass das Hydrobromid vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -25{,}86^0$ immer noch inactives Alkaloïd, also Atroscin, enthält. Allein die Menge von Atroscin, welche aus solchem Hydrobromid thatsächlich erhalten wurde, reichte nicht hin, um diese grössere Ablenkung vollständig erklären zu können. Ich habe deshalb den bezüglichen Versuch wiederholt, als im November vergangenen Jahres Frost[3]) eintrat und aus 4,386 Grm. wasserfreiem Hyoscinhydrobromid, welches $[\alpha]_D = -25{,}4^0$ zeigte, 0,225 Grm. Atroscindihydrat erhalten, was für das fragliche Hydrobromid einen Gehalt von 6,1 % Atroscinhydrobromid bedeuten würde. Die vom Atroscin getrennte Mutterlauge wurde mit Bromwasserstoffsäure neutralisirt, die Lösung zur Krystallisation eingedunstet und das nunmehr krystallisirte, jedoch im Exsiccator getrocknete und vollständig entwässerte Salz geprüft, welches bei $t = 15^0$, $c = 6{,}62$ $[\alpha]_D = -27{,}7^0$ ergab. Nach etwa 4 Wochen wurde nur $-25{,}9^0$ gefunden. Der erstere Werth erreicht zwar nicht den früher ermittelten Werth von $-32{,}9^0$, indess ist derselbe doch erheblich höher, als sich aus der Menge des erhaltenen Atroscins berechnet. Hieraus scheint hervorzugehen, dass das frisch abgeschiedene Hyoscin

---

[1]) Dies. Journ. [2] 64, 364.

[2]) Dessen Inaugural-Dissertation, 1900, S. 37.

[3]) Da ich über keine künstliche Kältevorrichtung verfüge, war ich auf die kältere Jahreszeit angewiesen.

in einer Modification erhalten wird, in welcher es selbst in Verbindung mit Bromwasserstoff für eine kurze Zeit erhalten bleibt. Diese Form wäre wohl als die labile Modification dieses Alkaloïds zu bezeichnen.

Auch das Isomere des Hyoscins, das Atroscin, bildet ausser der krystallisirbaren Form eine andere Form, welche unmittelbar bei der Abscheidung des Alkaloïds aus seinen Salzen erhalten wird und in die das krystallisirte krystallwasserhaltige Atroscin bei gewöhnlicher Temperatur beim Aufbewahren im Exsiccator übergeht. In dieser Form ist das Alkaloïd vollkommen amorph, firnissartig. Diese Umwandlung beobachtet man bisweilen bei der Krystallisation des Atroscins, indem sich die eben erhaltenen Krystalle in einen Firniss verwandeln. Daraus folgt nun, dass man aus der Menge von krystallisirtem Atroscin, welche z. B. aus einem käuflichen Hyoscin(alias Scopolamin)hydrobromid erhalten wird, nicht bestimmt auf den procentischen Gehalt dieses Hydrobromids an Atroscin schliessen kann. Damit erledigt sich auch meine frühere Vermuthung, wonach in diesem Hydrobromid ein weiteres Isomeres des Hyoscins enthalten sein möchte.

Gegenwärtig wird bekanntlich das Hyoscin hauptsächlich aus Scopoliawurzel gewonnen, das aber dann, wie ich 1894 erstmals fand, bedeutende Mengen Atroscin enthält. Das so gewonnene atroscinhaltige Alkaloïd soll, wie behauptet wird, als Hypnoticum in der psychiatrischen Praxis wesentlich günstiger wirken als das Hyoscin für sich oder das frühere Hyoscin, das angeblich nicht ganz rein gewesen sein soll. Indess dürften diese Behauptungen nicht ganz einwandsfrei sein; denn nach den bezüglichen Mittheilungen von Wiehl[1]) hat auch das jetzige Gemisch, wenn subcutan angewandt, für manche Kranke einige recht lästige Nebenwirkungen, abgesehen davon, dass nach Wiehl die mit Hyoscinhydrobromid behandelten Patienten sich hauptsächlich damit beschäftigen, dass sie die Aerzte und das Personal anspucken.

Ausser in der irrenärztlichen Praxis wird das Hyoscin und sein Gemenge mit Atroscin mit gutem Erfolg in der

[1]) Medicin. Corresp.-Blatt des Württembergischen ärztlichen Landesvereins, 71, 697, 711.

augenärztlichen Praxis, und zwar hier äusserlich, angewandt. Es wäre sehr erwünscht, wenn in beiden Fällen beide Alkaloïde, das Hyoscin und Atroscin, für sich einer sorgfältigen vergleichenden Prüfung unterworfen würden.

Was das Atroscin betrifft, so wird es in seiner krystallisirten Form als Anhydrid, Monohydrat und Dihydrat erhalten. Gadamer[1]) meint nun, das Monohydrat sei die stabile Form und wird in dieser Ansicht durch Kunz-Krause[2]) unterstützt, wobei sich beide auf die Veränderung berufen, die ihr Dihydrat bei der Aufbewahrung erlitt. Eine derartige Umwandlung des Dihydrats habe ich bis jetzt noch nicht beobachtet, obwohl ich dasselbe gegen 30 mal darstellte und oft längere Zeit, bis zu 5 Jahren aufbewahrte. Ich füge hier bei, dass meine diesbezüglichen Beobachtungen von Herrn Prof. Hell[3]) unlängst bestätigt wurden. Das von mir dargestellte Atroscindihydrat war absolut rein.

Wenn dem Dihydrat aber Monohydrat beigemischt ist, so kann allerdings der Fall eintreten, dass sich dasselbe bei mässig gesteigerter Temperatur, etwa 20°, in Monohydrat umlagert. So habe ich vor mehreren Monaten einer Probe von Dihydrat ganz wenig Monohydrat beigemischt, das sich nun heute zum Theil in Krystalle von Monohydrat umgewandelt hat, während gleichzeitig eine Probe Dihydrat, welche diese Beimischung nicht erhielt, sich nicht verändert hat. Ferner wurden im Januar und Februar dieses Jahres mehrere Krystallisationsversuche in der Art ausgeführt, dass das syrupartige Atroscin, wie es bei seiner Abscheidung aus seinem Hydrobromid durch Soda und Chloroform erhalten wird, in gleich grosse Krystallisationsschalen ausgegossen und nun mit Monohydrat oder Dihydrat, oder hälftig mit Mono- und Dihydrat geimpft wurde. Dabei ergab sich, dass die mit Monohydrat geimpften Schalen Monohydrat lieferten, die mit

---

[1]) Dies. Journ. [2] 64, 566.

[2]) Das. [2] 64, 569.

[3]) Ich besprach diese Angelegenheit in der Versammlung des Württ. Bezirksvereins deutscher Chemiker in Stuttgart am 10. Jan. 1902, welcher Herr Prof. Hell präsidirte, der bezügliche Controllbestimmungen vorgenommen hatte. Auch ein älteres Atroscindihydrat wurde in dieser Versammlung vorgezeigt.

Dihydrat dagegen Dihydrat. Fand die Impfung mit beiden Hydraten hälftig gleichzeitig in einer Schale statt, so producirte der mit Monohydrat geimpfte Theil Monohydrat, der andere mit Dihydrat geimpfte dagegen Dihydrat. Ein Eindringen der Monohydratzone in die Dihydratzone oder umgekehrt fand dabei nicht statt. Die Temperatur war in diesen Versuchen durchgehends 5°—8°. Hingegen wurde beobachtet, dass, wenn die Temperatur 0° oder eher etwas darunter war, sich in dieser syrupösen Masse die Krystalle des Monohydrats in solche des Dihydrats verwandelten, während sich gleichzeitig die Krystallbildung in der Dihydratzone auf die andere Zone erstreckte, dass dagegen der umgekehrte Fall eintrat, als die Versuchstemperatur 15°—20° betrug.

Der Uebergang des Dihydrats in das Monohydrat ist mit einem Verlust von etwa 5% Krystallwasser verbunden. Es war denkbar, dass ein solcher Uebergang auch durch wasserentziehende Mittel bewirkt werden könnte. In Anwendung kamen zunächst concentrirte Schwefelsäure und wasserfreie Phosphorsäure, über welche das Dihydrat unter Glocken bei gewöhnlicher Temperatur gestellt wurde. In beiden Fällen fand aber nur ein Flüssigwerden des Alkaloïds statt, indem es sich in seine wasserfreie amorphe Modification verwandelte. Anders verhielt sich dagegen Aether von 0,72 spec. Gew., welcher bei 15° schon nach wenigen Stunden das Atroscindihydrat, soweit es nicht gelöst wurde, in prächtige Krystalle von Atroscinmonohydrat verwandelte. Die Löslichkeit von Atroscindihydrat in solchem Aether beträgt, beiläufig bemerkt, bei 15° 1:3. Hiernach ist das Dihydrat des Atroscins während der Aufbewahrung mindestens ebenso stabil wie das Atroscinmonohydrat, nur hängt seine Bildung und Existenz offenbar nur von äusseren Einflüssen ab.

Dies als Antwort auf die betreffenden Bemerkungen Gadamer's bezw. Kunz-Krause's. E. Schmidt verbindet Gadamer's Mittheilung noch mit einer Anmerkung, deren sonderbarer Inhalt E. Schmidt indess selber angeht, keineswegs mich, wie die Fachgenossen, welche sich mit dem fraglichen Gegenstand näher befasst haben, leicht erkennen werden. Es möge mir aber doch gestattet sein, wenigstens eine der

seltsamen mir zugedachten Behauptungen hier kurz zu berühren, nämlich die, wonach ich durch experimentell festgelegte Thatsachen nicht zu überzeugen sei. Leider bezeichnet E. Schmidt diese Thatsachen nicht näher; wir müssen deshalb schon um einige Jahre zurückgehen, um dieselben kennen zu lernen, nämlich auf dessen mir ebenfalls gewidmete Mittheilung: „Ueber das Hyoscin“ in der Apothekerzeitung 1896, S. 352. Dort heisst es wörtlich:

„Im Jahre 1893 theilte Herr Prof. A. Ladenburg, der Entdecker des Hyoscins, in den Ann. der Chem. 276, 345 Folgendes mit:

„„Eine Antwort an Herrn Hesse.

Ich habe vor einiger Zeit in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 25, 2388 eine ziemlich eingehende vergleichende Untersuchung von Hyoscin und Scopolamin einerseits und von Pseudotropin und Scopolin andererseits mitgetheilt, aus der, wie ich meine, bestimmt hervorgeht, dass die mit einander verglichenen Körper, wenn auch in ihren Eigenschaften sehr ähnlich, doch in ihrer Zusammensetzung verschieden sind.““

„Es folgen dann die krystallographischen Messungen, welche Herr Dr. Milch von dem Scopolinplatinchlorid auf Veranlassung von Hrn. A. Ladenburg ausführte, dass dieses Platinsalz krystallographisch durchaus verschieden ist von dem des Pseudotropins (dem Spaltungsprodukte des Hyoscins). Nachdem Hr. A. Ladenburg noch auf die Verschiedenheiten aufmerksam gemacht hat, die in dem Wassergehalte und in dem Schmelzpunkte des Platinsalzes der aus Hyoscin und Scopolamin erhaltenen Spaltungsbasen, des Pseudotropins und des Scopolins obwalten, schliesst er seine Mittheilung mit folgendem Satze:“

„„Wenn dem gegenüber Hesse an der Identität beider Körper festhalten will, so muss ich darauf verzichten, mit ihm zu discutiren, denn dann ist er durch Thatsachen nicht zu überzeugen.““

Soweit E. Schmidt; derselbe verschweigt aber, dass ich das, was A. Ladenburg gegen mich vorbrachte, bald darauf

zurückwies.[1]) Die bezügliche Frage gipfelt nun in zwei Punkten, 1. ist das Hyoscin von Ladenburg identisch mit dem activen Scopolamin von Schmidt und 2. ist das basische Spaltungsprodukt der fraglichen Base wirklich nach $C_8H_{15}NO$ zusammengesetzt, wie Ladenburg behauptet?

Was den ersten Punkt betrifft, so gesteht E. Schmidt Ladenburg zu, dass dieser das Hyoscin entdeckt habe. Aber E. Schmidt giebt 1894 weiter an, dass durch seine Untersuchungen der experimentelle Nachweis geführt worden sei, dass die Base, welche seiner Zeit Ladenburg als Hyoscin aus dem Hyoscyamussamen isolirte, der Hauptmenge nach jedenfalls kein Isomeres des Hyoscyamins und Atropins worden sei, sondern vielmehr mit seinem activen Scopolamin zu identificiren sei. Meine Versuche hatten dagegen ergeben, dass das Hyoscinhydrobromid-Ladenburg von Merck nicht zum grösseren Theil, sondern vollständig aus dem Hydrobromid des Alkaloïds $C_{17}H_{21}NO_4$ bestand, wie bald darauf E. Schmidt auch für das betreffende Hydrojodid nachwies. Das Hyoscin sollte nach Ladenburg ein leicht zu erkennendes, bei 198° unter Aufschäumen schmelzendes Goldsalz bilden; durch wiederholte Untersuchung von Hyoscyamussamen und verschiedenen Theilen anderer Solanaceen, die Hyoscin enthalten sollten, habe ich mich aber davon überzeugt, dass in diesen Pflanzen und Theilen derselben nur ein Alkaloïd enthalten ist, welches mit Goldchlorid ein bei 198° unter Aufschäumen schmelzendes Goldsalz bildet, und das eben dieses Alkaloïd identisch ist mit dem Hyoscin von Ladenburg, für welches irrthümlich die Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ aufgestellt wurde Diese Formel wurde aber von E. Schmidt sowohl wie von mir. einfach richtig gestellt. Es ist dies eine experimentell festgestellte Thatsache, an welcher ich streng festhalte. Wenn es nun E. Schmidt beliebte, an dieser experimentell fest gelegten Thatsache zu rütteln, weil Ladenburg sich in obiger Weise aussprach, so ist letzteres um so mehr zu bedauern, als, da nach Ladenburg E. Merck das Ladenburg'sche Hyoscin kiloweise darstellte, sich Ladenburg hätte leicht davon überzeugen können, dass es in Wirklichkeit ein Hyoscin in seinem Sinne nicht giebt.

---

[1]) Ann. Chem. 277, 304. [2]) Arch. Pharm. 232, 371.

Zwar wurden seit der Entdeckung des Hyoscins durch Ladenburg von verschiedenen Seiten, so neulich von M. Wentzel, für dieses Alkaloïd recht gut zur Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ stimmende Werthe geliefert, allein die Nachprüfung, wo solche möglich war, ergab die Unrichtigkeit derselben, wie ja auch nicht anders zu erwarten war. Das Gleiche gilt nach meinen Erfahrungen, wie ich ausdrücklich hervorheben möchte, für die Werthe, die wegen Unzulänglichkeit des Materials oder anderer Ursachen der Nachprüfung entzogen wurden. Dass ich nun solche, der Wirklichkeit nicht entsprechende, sogenannte experimentell festgelegte Thatsachen, welche für eine Verschiedenheit des Hyoscins vom Scopolamin sprechen sollen, nicht anerkenne, wird man mir wohl als Sachkenner nicht verübeln können.

Der zweite Punkt, den ich angeblich nicht beachtet haben soll, betrifft die Spaltungsbase, welche aus dem Hyoscin durch Barythydrat oder Salzsäure erhalten wird. Diese Base ist in allen Fällen, mag nun das Alkaloïd Hyoscin-Ladenburg oder Scopolamin-Schmidt heissen, immer dieselbe, weil das Ausgangsmaterial gleich ist, nur ist diese Base nicht nach $C_8H_{15}NO$ zusammengesetzt, wie Ladenburg gefunden haben wollte, sondern nach $C_8H_{13}NO_2$. Dieselbe entsteht auch nicht secundär aus einer etwa anfänglich nach $C_8H_{15}NO$ zusammengesetzten Base, sondern direct aus dem fraglichen Alkaloïd. Das weiss auch E. Schmidt zur Genüge, wie ich aus dessen bezüglichen Untersuchungen ersehe, und deshalb hätte derselbe meines Erachtens sich auch hüten sollen, eine Thatsache, für die er selbst nicht die geringste experimentelle Begründung beibringen konnte, als experimentell festgelegt zu declariren. Zwar trat Ladenburg 1892[1]) und 1893[2]) kräftig für die Existenz seines Pseudotropins ein, allein aus einer seiner neulichen Mittheilung[3]) glaube ich schliessen zu können, dass derselbe endlich sein „Pseudotropin“ als eine besondere Base fallen liess.

Wenn nun auch von der Zusammensetzung des fraglichen „Pseudochloroplatinats“ abgesehen wird, da, wie aus der be-

---

[1]) Ber. 25, 2391. [2]) Ann. Chem. 276, 345.
[3]) Ber. 35, 1159.

züglichen Mittheilung von Wentzel ersichtlich, auch für die notorisch nach $(C_8H_{13}NO_2)_2, PtCl_6H_2$ zusammengesetzten Platinsalze Werthe erhältlich sind, welche scharf zur Formel $(C_8H_{15}NO)_2, PtCl_6H_2$ stimmen sollen, so bleibt doch noch die Angabe von Ladenburg und Wentzel übrig, wonach das fragliche Salz wasserfrei krystallisirt und nach Milch rhombische Krystalle bildet. Was den ersteren Punkt betrifft, so könnte wohl von Wentzel übersehen worden sein, dass das fragliche Salz anfänglich ebenfalls Krystallwasser enthielt; allein in dem Fall von Ladenburg ist es nicht ausgeschlossen, dass das fragliche Salz wirklich wasserfrei war, und dass vielleicht diese Thatsache in einer Beimengung einer anderen Base in demselben ihren Grund hatte. Ladenburg stellte nämlich sein „Pseudotropin" ausser aus Hyoscin noch aus amorphem Hyoscyamin[1]) dar, und da dieses erhebliche Mengen wirkliches Hyoscyamin[2]) enthielt, so musste es bei der Spaltung durch Barythydrat nothwendig eine erhebliche Menge Tropin liefern. Das Gemenge wurde sofort in das Platinsalz übergeführt und in dieser Form zur Analyse gebracht. Möglicherweise konnte die Anwesenheit von Tropin in dem betreffenden Platinsalz auch von besonderem Einfluss auf dessen Eigenschaften sein.

Ich habe deshalb das Tropin und Oscin in ihren Platinsalzen in dieser Richtung geprüft, nachdem ich die betreffenden Platinsalze für sich beobachtet hatte. Das Resultat dieser Untersuchung, wobei mich Herr Prof. Groth und unter dessen Leitung Herr Steinmetz in krystallographischer Beziehung bestens unterstützte, wofür ich denselben auch hier meinen Dank ausspreche, ist das folgende:

1. Das Oscin und Tropin wurde aus den betreffenden Alkaloïden (Hyoscin, bezw. Hyoscyamin oder Atropin) theils durch Barythydrat, theils durch Salzsäure abgespalten. Ein durch die Art der Abspaltung bedingter Unterschied konnte weder bei Tropinchloroplatinat, noch bei dem Oscinchloroplatinat nachgewiesen werden.

2. Das Tropinchloroplatinat wurde unter allen Umständen in monoklinen, dunkelorangerothen wasserfreien Krystallen

[1]) Ann. Chem. 206, 301. [2]) Das. S. 299.

erhalten, welche nach Hrn. Prof. Groth vollkommen den Angaben von Bodewig[1]) entsprechen. Der Schmelzpunkt wurde durchgehends zu 197°—198° (in Uebereinstimmung mit Ladenburg) gefunden und die Löslichkeit in reinem Wasser bei 12° zu 1:30 bestimmt.

3. Das Oscinchloroplatinat (oder Scopolinchloroplatinat nach E. Schmidt) wird ebenfalls in dunkelorangerothen (unter Umständen in fast rubinrothen, s. u.) Krystallen erhalten, welche jedoch stets 1 Mol. H_2O enthalten und sich bei 12° in 1:8 Thln. Wasser lösen. Es schmilzt, normal im Roth'schen Apparat erhitzt, bei 210°—212° unter Zersetzung, jedoch beim langsamen Erhitzen schon bei 206°—208°. Früher fand ich den Schmelzpunkt dieses Salzes zu 200°—202°[2]), während ihn Merck zu 211°—213°, Wentzel zu 215° und E. Schmidt zu 228°—230° angab.

Bezüglich der Krystallform des Oscinchloroplatinats berichtet Herr Steinmetz Folgendes: „Die Krystallform des Oscinchloroplatinats ist rhombisch. Alle Proben zeigten nur eine Combination dreier Pinakoïde, so dass eine Bestimmung der Elemente nicht möglich war. Eine einzige Fraction nur enthielt mikroskopisch kleine prismatische Krystalle mit domatischen Endflächen; die Auslöschung war parallel den Prismenkanten und dürfte diese Krystallisation daher ebenfalls rhombisch sein."

Kurz vorher, ehe ich die gegenwärtige Mittheilung niederschrieb, erhielt ich die oben erwähnten, fast rubinrothen Krystalle. Dieselben waren in einem hohen, engen Becherglase entstanden, in welchem eine wässrige Lösung von Oscinchloroplatinat an der Luft allmählich eindunstete; sie enthielten, wie die Hauptmenge der Krystalle, welche dunkelorangeroth war, 1 Mol. Krystallwasser, zeigten aber neben domatischen Endflächen noch deutlich Pyramidenflächen, so dass diese Krystalle im Ganzen genommen recht gut den bezüglichen Angaben von Milch zu entsprechen schienen. Da diese Krystalle beim Erhitzen ihren Glanz (in Folge des Verlustes

[1]) Ann. Chem. 206, 296, vgl. auch Milch, Ber. 24, 1629.

[2]) Es ist vielleicht nicht ausgeschlossen, dass beim Ablesen der Temperatur sich ein Fehler eingeschlichen hat und daher die früher beobachte Temperatur ebenfalls bei 210°—212° lag.

von Krystallwasser) einbüssten, so musste von einer näheren Bestimmung derselben abgesehen werden und habe ich dieselben auch Hrn. Steinmetz nachträglich nicht vorgelegt.

Wenn übrigens die Krystallisation des Krystallwasser enthaltenden Oscinchloroplatinats aus zu concentrirter wässriger Lösung erfolgt, so scheidet sich nebenbei noch ein gelbes Krystallpulver ab, welches aus wasserfreiem Oscinchloroplatinat besteht. Auch verwandelten sich die Krystallwasser enthaltenden Krystalle bisweilen oberflächlich in der Lösung in dieses wasserfreie Salz, wobei sie mattglänzend wurden. Diese Erscheinung wird indess kaum beobachtet, wenn die wässrige Lösung mit ganz wenig Salzsäure versetzt wird.

4. Tropin- und Oscinchloroplatinat. Werden 90 Theile Oscinchloroplatinat mit 10 Theilen Tropinchloroplatinat zusammen in reinem Wasser gelöst, so krystallisirt zunächst eine Verbindung von Tropin-Oscinchloroplatinat in undeutlichen Krystallen, dann das 1 Mol. H_2O enthaltende Oscinchloroplatinat; werden dagegen 10 Theile Oscinchloroplatinat und 90 Theile Tropinchloroplatinat gelöst, so scheiden sich fast gleichzeitig Krystalle von Tropinchloroplatinat und solche der genannten Doppelverbindung ab, die leicht von einander zu unterscheiden sind. Man erhält letztere Verbindung sofort rein, wenn molekulare Gewichtsmengen der beiden Salze in heissem Wasser gelöst werden. Diese Verbindung bildet dunkelorangerothe, wasserfreie Krystalle, welche bei 202°—204° unter Zersetzung schmelzen.

0,3055 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 120° nicht den geringsten Verlust, dagegen beim Verbrennen 0,084 Grm. Pt.

Es entspricht dies der Formel ($C_8H_{15}NO$, $C_8H_{13}NO_2$), $PtCl_6H_2$, welche

	verlangt:	gefunden:
Pt	27,59	27,50 %.

Diese Verbindung kann ohne Veränderung aus Wasser umkrystallisirt werden. Bezüglich der Krystallform derselben berichtet Herr Steinmetz Folgendes:

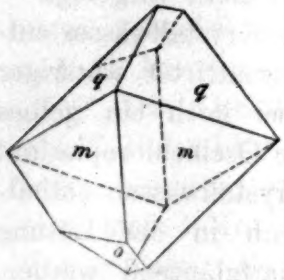
„Es lagen zur Untersuchung vier Fractionen vor, welche sich als ein und demselben Körper angehörend herausstellten.

I. Aus nahezu gleichen Theilen Oscin- und Tropinsalz, 1. Krystallisation aus wässriger Lösung (*A*).

II. Aus gleichen Theilen Oscin- und Tropinsalz, 1. Krystallisation (*B*).

III. Aus der nämlichen Lösung, 2. Krystallisation (*C*).

IV. Aus $^3/_4$ Oscin- und $^1/_4$ Tropinsalz, 1. Krystallisation (*D*).



Monoklin, sphenoïdisch.

$a : b : c = 0{,}7766 : 1 : 0{,}6818.$

$\beta = 116^\circ\ 4'.$

Beobachtete Flächen: $a = \{100\}$, $c = \{001\}$, $m = \{110\}$, $q = \{011\}$, $0 = \{1\bar{1}\bar{1}\}$.

Die Fractionen II, III und IV zeigten übereinstimmend den Habitus der Figur; bei I waren die Prismenflächen sehr klein, das Klinodoma vorherrschend; auch war hier *a* vorhanden, was bei allen anderen nicht beobachtet werden konnte.

Winkeltabelle:	Beobachtet:	Berechnet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$= *69^\circ\ 48'$	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	$= *62^\circ\ 58'$	—
$q : m = (110) : (011)$	$= *52^\circ\ 41'$	—
$q : m = (011) : (\bar{1}10)$	$= 90^\circ\ 45'$	$90^\circ\ 33'$
$m : o = (\bar{1}\bar{1}0) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$= 52^\circ\ 38'$	$53^\circ\ 37'$.

Die Winkel zeigten — auch innerhalb derselben Fraction — Schwankungen, welche bis über 2° betrugen.

Spaltbarkeit ist nicht vorhanden."

Daraus folgt, dass das Oscinchloroplatinat in Verbindung mit Tropinchloroplatinat ebenfalls in wasserfreien Krystallen anschiesst wie das fragliche Pseudotropinchloroplatinat, fast denselben Schmelzpunkt hat und nur bezüglich der Krystallform davon wesentlich abweicht, wenngleich die Formen dieser Verbindung einige Aehnlichkeit mit dem von v. Lasaulx[1]) von dem fraglichen Platinsalz gegebenen Bild nicht verkennen lassen. Wahrscheinlich dürfte diese Differenz verschwinden, wenn anstatt des reinen Tropins das betreffende Spaltungsprodukt aus dem amorphen Hyoscyamin zur Anwendung gelangt, nachdem aus letzterem das Hyoscin weggenommen ist. In dieser Richtung sind gegenwärtig Versuche im Gange und werde ich später darauf zurückkommen. Uebrigens betrachte ich die bezügliche Frage schon längst experimentell erledigt, da aus reinem Hyoscin durch Spaltung keine Base erhältlich ist, die nach $C_8H_{15}NO$ zusammengesetzt ist. Das Gleiche trifft für Atroscin zu, das sich bei der Hydrolyse wie Hyoscin verhält.

Schliesslich möchte ich noch den Vorwurf Gadamer's

---

[1]) Ann. Chem. 206, 304.

berühren, dass ich die Bezeichnung Atroscin für das krystallisirbare Isomere des Hyoscin beibehalte. Als ich für das fragliche Alkaloïd diesen Namen aufstellte, war noch nicht bekannt, dass von anderer Seite dasselbe schon beschrieben worden war. E. Schmidt erwähnt zwar ein i-Scopolamin, allein dasselbe war schwach drehend, während mein Alkaloïd absolut keine Wirkung auf das polarisirte Licht ausübte. Wenn ich nun auch heute nicht verkenne, dass das frühere i-Scopolamin im wesentlichen und das 1890 von E. Schmidt kurz erwähnte Bender'sche Alkaloïd, das von E. Schmidt Scopolamin genannt wurde, vielleicht ganz aus Atroscin bestanden, so habe ich, wie ich glaube, um so weniger Veranlassung, diesen Namen aufzugeben, als die Bezeichnung Scopolamin mehrdeutig ist. Solange E. Schmidt und Gadamer ihre fälschliche Bezeichnung des Hyoscins, auf welche so viele Fachgenossen, sowie Pharmakopöecommissionen und Andere hereingefallen sind, nicht aufgeben, wird diese Angelegenheit überhaupt nicht zum Austrag kommen können. Uebrigens kam diese Bezeichnung aus Zweckmässigkeitsgründen zur Aufstellung, die sich zur Genüge aus Folgendem ergeben:

Hyoscyamin ⟶ Atropin ⟶ Tropin + Tropasäure
Hyoscin ⟶ Atroscin ⟶ Oscin + Tropasäure.

Bei der Spaltung des Atropins und Atroscins ist selbstverständlich noch je 1 Mol. H_2O in Anrechnung zu bringen.

Feuerbach, 3. Juli 1902.

Zur Constitutionsfrage der primären Dinitrokohlenwasserstoffe;

von

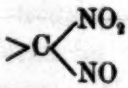
Roland Scholl.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe).

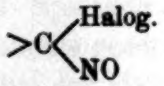
Vor Kurzem hat G. Ponzio in dieser Zeitschrift[1]) die schon wiederholt[2]) behandelte Frage nach der Constitution der primären Dinitrokohlenwasserstoffe $R.CH(NO_2)_2$ von neuem aufgeworfen. Durch Reduction dieser Verbindungen in neutraler Lösung mit Aluminiumamalgam hat er neben Ammoniak die primären Amine derselben Reihe erhalten, beim Dinitrononan ausserdem das als Zwischenprodukt anzusprechende Nonylaldoxim. Seine Beobachtungen führen ihn zu der Annahme, dass entgegen der heute üblichen Auffassung in den primären Dinitrokohlenwasserstoffen nur ein Stickstoffatom direct an Kohlenstoff gebunden sei.

Ich habe seiner Zeit den oben erwähnten analoge Beobachtungen am Diphenyldinitromethan $(C_6H_5)_2C(NO_2)_2$ gemacht.[3]) Dieses liefert bei der Reduction ein Gemisch von Benzophenonoxim und Benzhydrylamin. Das hatte mir damals ähnliche Bedenken gegen die Dinitromethanformel erweckt, wie sie Ponzio jetzt an der gebräuchlichen Formel der primären Dinitrokohlenwasserstoffe aufsteigen. Nach unseren heutigen Kenntnissen und im Zusammenhang mit gleichartigen, längst bekannten Thatsachen im Gebiete der Pseudonitrole sind die genannten Beobachtungen aber grade geeignet, die Dinitromethanformeln $RCH(NO_2)_2$ und $R_2C(NO_2)_2$ endgültig zu bestätigen.

An der Constitution der Pseudonitrole als ächter Nitronitrosokörper



kann, namentlich seit der schönen Entdeckung der entsprechenden Halogennitrosokörper



---

[1]) Dies. Journ. [2] 65, 197 (1902).

[2]) ter Meer, Ann. Chem. 181, 1 (1876); Chancel, Compt. rend. 86, 1407 (1878); V. Meyer-Jacobson, Lehrb. d. org. Ch. I, 623 (1893).

[3]) Ber. 23, 3490 (1890).

durch Piloty[1]) nicht mehr gezweifelt werden. Die Pseudonitrole zeigen nun dasselbe Verhalten bei der Reduction wie die primären und secundären Dinitrokohlenwasserstoffe. Sie gehen nämlich, wie ich mit Landsteiner[2]) und mit Schöfer gefunden habe, mit alkalischen oder neutralen Reductionsmitteln in Ketoxime über, die bekanntlich ihrerseits weiter zu secundären Alkylaminen reducirbar sind. Aus dieser Gleichartigkeit im Verhalten muss man, solange keine Gründe dagegen sprechen, auch die Gleichartigkeit in der Constitution ableiten, und diese Schlussfolgerung wird fast zur Gewissheit durch die bekannte Thatsache, dass von den Dinitromethanen die secundären als Oxydationsprodukte der Pseudonitrole entstehen, also schon aus diesem Grunde kaum eine andere als die im Namen ausgesprochene Structur haben können. Die von Ponzio an der bisherigen Formel der primären Dinitromethane ansgesprochenen Zweifel müssen daher als völlig grundlos bezeichnet werden.

Die Tautomeriefrage der primären Dinitrokohlenwasserstoffe bleibt von diesen Erörterungen natürlich unberührt.

V. Internationaler Congress für angewandte Chemie.

Berlin 1903.

Der V. Internationale Congress für angewandte Chemie, der erste seiner Art auf deutschem Boden, wird in der Pfingstwoche des nächsten Jahres im Reichstagsgebäude zu Berlin abgehalten werden. Hervorragende Vertreter der deutschen Wissenschaft und Industrie sind zu einem Organisations-Comité zusammengetreten, welches bereits eine Reihe von Sitzungen abgehalten und die Organisation des Berliner Congresses im grossen Rahmen festgelegt hat. Ehrenpräsident des Congresses ist Geheimer Rath Prof. Dr. Cl. Winkler in Freiberg i. S., Präsident: Geheimer Regierungsrath Prof. Dr. Otto N. Witt in Berlin, Schatzmeister: Dr. H. T. Böttinger, Mitglied des Hauses der Abgeordneten, Director der Elberfelder Farbenfabriken.

Der Congress erregt schon jetzt das hohe Interesse der Reichs-, Staats- und städtischen Behörden. Dem grossen Comité sind bereits beigetreten: der Herr Reichskanzler Graf von Bülow, die Herren Staatssecretäre von Posadowsky-Wehner, von Richthofen und von Thielmann, die Herren Minister Möller, von Rheinbaben und Dr. Studt, der Präsident des Deutschen Reichstages, Graf von Ballestrem, der Fürst von Donnersmarck, die Gesandten Graf

---

[1]) Ber. **31**, 452 (1898).

[2]) Scholl und Landsteiner, Ber. **29**, 87 (1896); Schöfer, das. **34**, 1912 (1901).

von Lerchenfeld (Bayern), Freiherr von Varnbüler (Württemberg), Freiherr von Stengel (Sachsen-Meiningen), Dr. von Jagemann (Baden) und Dr. Klügmann (Hansastädte), Staatsminister von Gossler, Oberpräsident der Provinz Westpreussen, Oberbürgermeister Kirschner, ferner Vertreter des Herrenhauses und des Hauses der Abgeordneten, sowie der Grossindustrie Deutschlands.

Vom Auslande wird die Entsendung officieller Delegirter zum Berliner Congress erbeten werden. Die Stadt Berlin bringt dem Congress ein reges Interesse entgegen, welches in geeigneter Form zum Ausdruck gelangen wird.

In allen Culturländern der Erde ist die Bildung von Organisations-Comité's theils geschehen, theils angeregt.

Der Congress wird mit einem Begrüssungsabend am Dienstag den 2. Juni 1903 beginnen. Am Mittwoch den 3., Freitag den 5. und Montag den 8. Juni werden Plenarsitzungen abgehalten werden, für welche bereits Vorträge hervorragender Forscher zugesagt sind.

Die Specialberathungen des Congresses werden in folgenden elf Sectionen stattfinden:

Section I: Analytische Chemie. Apparate und Instrumente.
Section II: Chemische Industrie der anorganischen Produkte.
Section III: Metallurgie, Hüttenkunde und Explosivstoffe.
Section IV: Chemische Industrie der organischen Produkte.
Subsection A: Organische Präparate inclusive Teerprodukte.
Subsection B: Farbstoffe und ihre Anwendung.
Section V: Zuckerindustrie.
Section VI: Gährungsgewerbe und Stärkefabrikation.
Section VII: Landwirthschaftliche Chemie.
Section VIII: Hygiene. Medicinische und pharmaceutische Chemie. Nahrungsmittel.
Section IX: Photochemie.
Section X: Elektrochemie und physikalische Chemie.
Section XI: Rechts- und wirthschaftliche Fragen in Verbindung mit der chemischen Industrie.

Der Verein Deutscher Chemiker, die Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie und der Verein Deutscher Zuckertechniker haben bereits beschlossen, ihre nächstjährigen Hauptversammlungen an den Internationalen Congress zu Berlin anzugliedern.

Dass ein rühriges Localcomité dafür Sorge tragen wird, den Besuchern der im Pfingstgewandte prangenden Reichshauptstadt den Aufenthalt daselbst auch durch gesellige Veranstaltungen aller Art zu einem erfreulichen zu machen, bedarf kaum der Erwähnung.

Die Versendung der Einladungen zu dem V. Internationalen Congress für angewandte Chemie, Berlin 1903, soll im Spätherbst dieses Jahres erfolgen. Der Theilnehmerbeitrag ist auf 20 Mark festgesetzt.

Anfragen und Mittheilungen sind an das Bureau des Congresses, Charlottenburg, Marchstrasse 21 zu richten, in welchem Herr Dr. G. Pulvermacher als wissenschaftlicher Secretär fungirt.

Ueber die durch Einwirkung von Chlorschwefel auf aromatische Amine entstehenden Dithioniumbasen und Halogensubstitutionsprodukte;

von

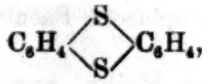
Alb. Edinger und **John B. Ekeley.**

Mittheilung aus dem Freiburger Universitäts-Laboratorium (philosophische Facultät).

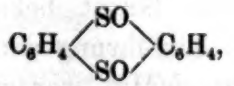
Wie sich aus einer Reihe von Arbeiten, welche im hiesigen Universitäts-Laboratorium angefertigt worden sind, ergeben hat, ist der Schwefel ein chemisch ausserordentlich reactiver Körper. Er besitzt z. B. die Eigenschaft, in vielen Fällen durch Eintritt in organische giftige Verbindungen diese zu entgiften. Es ist eine längst bekannte Thatsache, dass Cyanverbindungen durch Einführung von Schwefel in ungiftige Rhodanverbindungen übergeführt werden. Des Weiteren hat Edinger mit einer Reihe von Mitarbeitern die chemischen Reactionen bearbeitet, welche von statten gehen, wenn man Schwefel oder Halogenschwefel auf die für den Physiologen wichtige Körperclasse des Chinolins und Akridins zur Einwirkung bringt. Es sei dieserhalb auf die Arbeiten von Edinger[1]), Edinger und Treupel[2]), Edinger und Arnold[3]) verwiesen. Für uns schien es nun von Interesse, die Einwirkung von Chlorschwefel zunächst auf Paratoluchinolin eingehend zu studiren, besonders auch deshalb, weil bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Chinolin und Orthotoluchinolin Schwierigkeiten entstanden waren, die besonders darin bestanden, dass der Wasserstoffgehalt der nach der oben erwähnten Reaction gewonnenen Basen stets zu hoch gefunden wurde, trotzdem eine etwaige Verunreinigung ausgeschlossen war. Ueberblicken wir kurz die mit der erwähnten Reaction erzielten Resultate, so hat sich ergeben, dass hierbei zunächst

[1]) Dies. Journ. [2] **54**, 340; **56**, 273.
[2]) Münchener med. Wochenschr. Nr. 21, 22, 39 (1900).
[3]) Dies. Journ. [2] **64**, 182, 471.

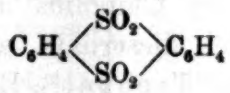
schwefelhaltige Körper entstehen, in denen der Schwefel ausserordentlich fest gebunden ist, so dass man diese Schwefelverbindungen über glühendes Kupfer im Vacuum destilliren kann. Aus diesem Grunde und auch in Folge der ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen musste angenommen werden, dass bei allen diesen Reactionen sich zwei Moleküle Base mit zwei Schwefelatomen in der Weise vereinigten, dass der Schwefel die beiden Moleküle anthracenartig verkettete. So entstand, wie Schmidt[1]) gezeigt hatte, aus Chlorschwefel und Benzol ein Körper



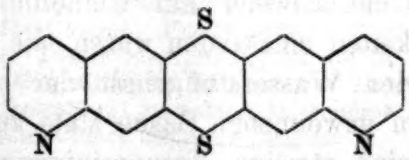
den Krafft[2]) auf andere Weise dargestellt und Thianthren genannt hat. Dieser Körper zeigt die Eigenschaften eines Disulfids. Bei der Oxydation mit Salpetersäure erhielt Krafft ein Disulfoxyd



das leicht durch Reduction mit Zink und Eisessig in Thianthren zurückverwandelt wird. Bei der Oxydation mit Chromsäure wird Thianthren in ein Disulfon



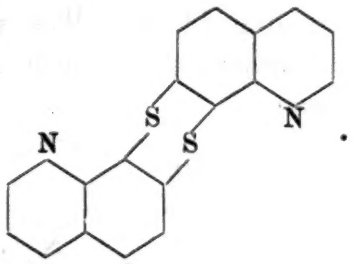
übergeführt. Dagegen entsteht, wie Edinger nachgewiesen hat, aus Chinolin und Chlorschwefel ein Körper, dem er die Constitution



zuschrieb und Thiochinanthren nannte. Orthotoluchinolin und Chlorschwefel gaben unter Austritt der Methylgruppe ein isomeres Thiochinanthren:

---

[1]) Ber. 11, 1168. [2]) Das. 29, 435.

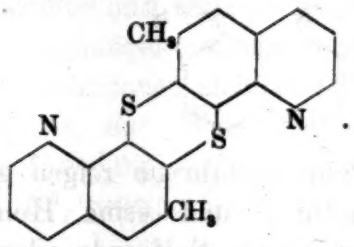


Diese zwei Thiochinanthrene zeigen ganz andere Eigenschaften als Thianthren und seine Homologen. Bei der Oxydation erhält man keine Sulfoxyde oder Sulfone. Vielmehr bleiben die Verbindungen unangegriffen oder werden total verbrannt. In einem Falle gelang es Edinger, durch die Oxydation des isomeren Thiochinanthrens mit Salpetersäure Nicotinsäure zu erhalten. Ganz anders verliefen die Reactionen zwischen Chlorschwefel und Akridin, wobei gleichzeitig schwefel- und halogenhaltige Verbindungen erhalten wurden. Für die vorliegende Untersuchung kamen nun drei Fragen in Betracht, nämlich erstens, ob das Paratoluchinolin eine analoge Reaction mit Chlorschwefel eingeht, zweitens, in wie fern die Methylgruppe hierbei in Mitleidenschaft gezogen wird, und drittens, ob auch hier ein Zuviel an Wasserstoff zu bemerken war, und wie eventuell dieser bisher störende Befund in befriedigender Weise aufgeklärt werden konnte. Die nachfolgenden Untersuchungen haben hierüber vollkommenen Aufschluss gebracht.

Theoretischer Theil.

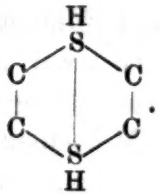
Die Einwirkung von Chlorschwefel auf aromatische Amine hat bekanntlich zu dem Resultat geführt, dass die im Vorstehenden aufgeführten Schwefelverbindungen sich nur dann bilden, wenn die betreffende Base einen Benzolkern mit allen centralen Bindungen aufwies. So war es zum Beispiel nicht angänglich, in das Pyridin, Isochinolin und in die Oxychinoline Schwefel auf genanntem Wege einzuführen. Beim Paratoluchinolin dagegen durfte man erwarten, dass die Reaction sich vollziehen würde, und dies war denn auch thatsächlich der Fall; denn, wie später im experimentellen Theil gezeigt werden wird, entsteht eine analoge Schwefelverbindung, bei welcher

die Methylgruppe erhalten bleibt. Wir würden also unter Berücksichtigung der bisherigen Befunde zu folgender Constitutionsformel kommen:



Allein bei weiterer Untersuchung liess sich auch hier die merkwürdige Thatsache feststellen, dass bei der Elementaranalyse trotz sorgfältiger Reinigung durch Umkrystallisation stets zu viel Wasserstoff gefunden wurde. Es musste daher die Möglichkeit ins Auge gefasst werden, dass eventuell ein Hydrirungsprocess während der Reaction sich mit vollzieht. Alle Versuche, eine solche Hydrirung im Chinolinkern nachzuweisen, waren erfolglos. Es musste daher schliesslich der Annahme Raum gegeben werden, dass eine Addition von Wasserstoff am Schwefel stattfinden müsse, und dass dem zu Folge die Werthigkeit des Schwefels in diesen Verbindungen eine vierfache und nicht, wie bisher angenommen wurde, eine zweifache ist. Die merkwürdigsten Beispiele von organisch-gebundenem vierwerthigen Schwefel sind die Sulfinhydroxyde R_3SOH, die stark alkalisch reagiren. Neuerdings sind auch von Kehrmann[1]) und Werner[2]) andere organische Verbindungen beobachtet worden, deren Schwefelatome basisch functioniren. Es musste daher die Frage in den Vordergrund gestellt werden, ob bei diesen geschwefelten Chinolinen eine Addition von Säuren an Schwefel stattfinden könne. Es lag thatsächlich der Fall vor, dass zum ersten Male Verbindungen erhalten werden konnten, welche in einem Ringe zwei basisch functionirende Schwefelatome enthielten, und es durfte wohl die Berechtigung vorliegen, diese Verbindungen mit dem Namen „Dithioniumbasen" zu belegen. Dieser Gattung von Verbindungen dürfte demnach der folgende Ring eigenthümlich sein:

[1]) Ber. 34, 4172. [2]) Das. 34, 3311.

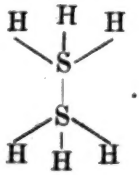


Sie sind demnach als Substitutionsprodukte eines unbekannten Analogons vom Hydrazin von der Formel S_2H_6 aufzufassen. In diesem sind vier Wasserstoffatome durch Valenzen von ringförmig gebundenen Kohlenstoffatomen abgesättigt, und es sind nur noch zwei Wasserstoffatome intact.

I.

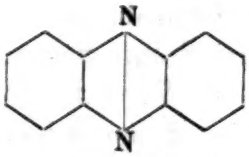
Hydrazin

II.

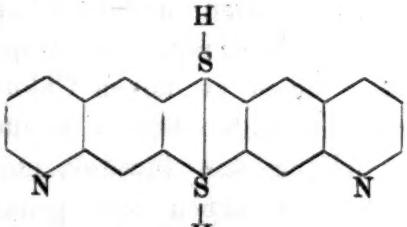


Unbekanntes Schwefel-Analogon.

Das Phenazin kann als Derivat von I und das Thiochinanthren als Derivat von II betrachtet werden.



Phenazin,



Thiochinanthren.

Aus diesen Gründen haben wir die frühere Constitutionsformel des Thiochinanthrens durch Zuschreiben von zwei H-Atomen zu ändern.

Wie im experimentellen Theil näher gezeigt wird, erklärt sich durch das Vorhergehende das Zuviel an Wasserstoff in ungezwungener Weise. Alle Verbindungen dieser Körper-

classe addiren zunächst vier Moleküle Salpetersäure, nämlich zwei an den Stickstoff und zwei an den Schwefel. Ferner werden schwefelsaure Salze gebildet in der Weise, dass sich diese Basen mit je zwei Molekülen Schwefelsäure verbinden. Mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure dagegen gelang es nicht, Tetrachlorhydrate bezw. Tetrabromhydrate zu erhalten. Eigenartig ist auch das Verhalten gegen Brom. Sämmtliche Basen addiren in Essigsäurelösung Brom. Die entstehenden Bromverbindungen sind sehr unbeständig und geben sofort Brom ab. Da es nicht möglich ist, die Krystalle schnell genug zu trocknen oder zu reinigen, so kann man nur annähernde Analysenwerthe erhalten. Beim Erhitzen dieser Verbindungen erhält man nicht, wie man gemäss der von Claus und Collischonn ausgeführten Reactionen vermuthen sollte, Bromsubstitutionsprodukte, sondern die Verbindungen gehen allmählich durch Bromabgabe in die bromwasserstoffsauren Salze und schliesslich durch Verlust von Bromwasserstoff in die unveränderten Basen über, was dafür spricht, dass die Addition des Broms am Schwefel und die des Bromwasserstoffs am Stickstoff vor sich geht. Beim Thiochinanthren gelang es auch, durch Bromabgabe aus dem Bromadditionsprodukt das bromwasserstoffsaure Salz analysenrein zu erhalten.

Es sind des Weiteren Versuche angestellt worden, ob es möglich sei, den Wasserstoff am Schwefel durch den Acetylrest zu ersetzen. Allein die früher gehegte Vermuthung[1], derartige Verbindungen erhalten zu können, musste man fallen lassen, da die genannten Verbindungen bei späteren genaueren Untersuchungen stets einen zu hohen Chlorgehalt anfwiesen und nicht analysenrein erhalten werden konnten.

Bei der Behandlung von Paratoluchinolin mit Chlorschwefel entstanden nun neben der genannten Schwefelverbindung (Schmelzp. 316°), sofern man SCl_2 anwendet, Chlorsubstitutionsprodukte, bei welchen ebenfalls im Gegensatz zu der Reaction mit Orthotoluchinolin die Methylgruppe intact blieb. Hier wurden die folgenden zwei Produkte isolirt: 1. ein Dichlorparatoluchinolin vom Schmelz. 80°—81°, und 2. ein Trichlorparatoluchinolin vom Schmelzp. 159°, die sich

[1]) Ber. 35, 97.

durch den Grad der Basicität von einander trennen, respective unterscheiden lassen.

In einer früheren Untersuchung hat Edinger[1]) gezeigt, dass Chinolin sich vortheilhaft mit Bromschwefel bromiren lässt. Bei der Einwirkung von Brom auf Orthotoluchinolin wurden seitenkettenbromirte Produkte von Claus und Müller[2]) und von Claus und Lang[3]) erhalten. Bei der Einwirkung von Bromschwefel auf Paratoluchinolin konnte nur ein kernsubstituirtes Produkt erhalten werden, nämlich ein Monobromparatoluchinolin vom Schmelzp. 84°—85°.

Von der Einwirkung von Jodschwefel anf Paratoluchinolin wurde von vornherein Abstand genommen, weil derselbe, wie durch wiederholte frühere Versuche bereits festgestellt worden ist, zwar ein vorzügliches Jodirungsmittel für fettaromatische Kohlenwasserstoffe darstellt, sich aber Chinolin gegenüber als unreactionsfähig erwiesen hat. Um daher die Jodverbindungen des Paratoluchinolins zu erhalten, wurde zu der beim Chinolin und Orthotoluchinolin bereits erprobten Methode von Juvalta[4]) und von Rupp[5]) gegriffen. Dieselbe besteht darin, dass die Base mit 50% SO_2 enthaltender rauchender Schwefelsäure und der berechneten Menge Jod behandelt wird. Hierbei wurde in sehr guter Ausbeute ein Dijodparatoluchinolin vom Schmelzp. 135° erhalten.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass, wenn man das analoge Verfahren mit Brom und Schwefelsäure einschlägt, man ein Dibromparatoluchinolin vom Schmelzp. 135° erhält.

Experimenteller Theil.

Einwirkung von Chlorschwefel auf p-Toluchinolin.

Die Versuche wurden sowohl mit S_2Cl_2 wie mit SCl_2 angestellt.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **54**, 355.
[2]) Freiburger Dissertationen, 1897.
[3]) Freiburger Dissertationen, 1898.
[4]) Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrication, **2**, 93.
[5]) Ber. **29**, 1625.

A) Einwirkung von S_2Cl_2 im Oelbad bei 150°.

50 Grm. Paratoluchinolin wurden mit 100 Grm. Chlorschwefel unter Kühlung gemischt. Sodann wurde die Mischung im Oelbade unter Rückfluss 5—6 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Kolben zerschlagen, und das feste schwarzbraune Reactionsprodukt im Mörser pulverisirt und dann mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade so lange ausgekocht, bis die Auszüge nur noch eine geringe Braunfärbung zeigten. Das Auskochen mit Salzsäure erfolgt am besten in einem geräumigen Kolben, da bei der Zersetzung des überschüssigen Chlorschwefels leicht Ueberschäumen eintritt. Nachdem die in dieser Weise erhaltene Flüssigkeit einige Minuten mit Thierkohle gekocht und von dieser abfiltrirt war, wurde Wasserdampf eingeleitet, wodurch sich das salzsaure Salz der Schwefelbase krystallinisch ausschied. Das Einleiten von Wasserdampf musste drei- bis viermal wiederholt werden. Das salzsaure Salz wurde dann abgesaugt und mit Wasser 5—10 Minuten lang gekocht, wodurch das Salz zerlegt wird. Hat man die freie Base filtrirt, so erhält man dieselbe nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Eisessig unter Zusatz von etwas Thierkohle in Form von fast weissen, sehr kleinen Nadeln vom Schmelzp. 316°. Sie löst sich ausser in starken Mineralsäuren nur in kochendem Eisessig und Xylol.

Aus dem ursprünglichem Filtrat konnten durch Destillation mit Wasserdampf nur geringe Spuren von gechlorten Körpern isolirt werden.

Die beste Ausbeute aus 100 Grm. Paratoluchinolin betrug 32 Grm. chemisch reiner Base.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,1717 Grm. Subst. ergaben 0,4359 Grm. CO_2 u. 0,0753 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2S_2$:	Gefunden:
C = 68,98	69,25 %
H = 4,60	4,91 „ .

Schwefelbestimmung.

0,1803 Grm. Substanz ergaben 0,2469 Grm. $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 18,40	18,80 %.

Stickstoffbestimmung.

0,1685 Grm. Substanz ergaben bei 746,7 Mm. und 29° 13,1 Ccm. N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,08	8,27 %.

Mit Salpetersäure, Schwefelsäure, Halogenwasserstoffsäuren und Pikrinsäure giebt Paratoluthiochinanthren schön krystallisirende Salze. Das schwefelsaure Salz krystallisirt in zwei Modificationen, nämlich in einer wasserfreien (glänzende gelbe Nadeln) und in einer wasserhaltigen (scharlachrothe Nadeln). Die gelbe Modification ist die unbeständigere; sie scheidet sich zuerst aus und geht langsam beim Stehen oder plötzlich beim Filtriren in die rothe Modification über. Die rothe verliert beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure zwei Moleküle Wasser und geht in die gelbe Form über, dagegen wandelt sich die so erhaltene gelbe Modification beim Stehen in der Luft oder beim Drücken mit harten Gegenständen in die rothe um. Diese letztere Erscheinung erklärt sich durch die Thatsache, dass es unmöglich ist, alle überschüssige Schwefelsäure von den Krystallen zu entfernen, (man darf nicht mit Wasser oder Alkohol waschen, weil das Salz sich dabei in Base und Säure zerlegt), daher bleibt beim Trocknen im Exsiccator ein wenig wasserhaltige Schwefelsäure an den Krystallen haften. Beim Reiben ziehen die Krystalle wiederum Wasser rasch an und gehen in die rothe Modification über. Das salzsaure Salz der entsprechenden Base aus Orthotoluchinolin zeigt die gleiche Erscheinung, nur sind die Farben umgekehrt, da in diesem Falle die rothe Modification wasserfrei und die gelbe wasserhaltig ist.

Sämmtliche Salze der Schwefelbasen dissociiren vollständig, wenn man sie mit Wasser erhitzt.

Salpetersaures Salz.

Löst man die Base in ein Wenig warmer concentrirter Salpetersäure auf, so erhält man beim Erkalten schöne, lange, goldgelbe Nadeln, die vier Moleküle Salpetersäure enthalten. Der Salpetersäuregehalt wurde sowohl durch Ausführung einer Stickstoffbestimmung nach Dumas als auch durch Titration mit einer Barythydratlösung von bekannter Stärke bestimmt.

Stickstoffbestimmung.

0,1592 Grm. Substanz ergaben bei 736 Mm. und 18° 20,1 Ccm. N.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2S_2$, $4HNO_3$:	Gefunden:
N = 14,00	14,11 %.

Säurebestimmung.

0,1784 Grm. Substanz, mit Wasser erwärmt, verbrauchten 10,4 Ccm. einer 0,1136 N.$Ba(OH)_2$-Lösung.

Berechnet:	Gefunden:
$4HNO_3$ = 42,00	41,72 %.

Schwefelsaures Salz.

Die Base wurde in heisser Schwefelsäure (2 Theile Wasser, 1 Theil Säure) gelöst, wonach beim Erkalten das Salz auskrystallisirte.

Säurebestimmungen.

a) Rothe Modification.

0,1634 Grm. Substanz, mit Wasser erwärmt, verbrauchten 10 Ccm. einer 0,1136 N.$Ba(OH)_2$-Lösung.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2S_2$, $2H_2SO_4$, $2H_2O$:	Gefunden:
H_2SO_4 = 33,79	34,05 %.

b) Gelbe Modification.

0,2645 Grm. Substanz, mit Wasser erwärmt, verbrauchten 17,4 Ccm. einer 0,1136 N.$Ba(OH)_2$-Lösung.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2S_2$, $2H_2SO_4$:	Gefunden:
H_2SO_4 = 36,03	36,61 %.

Trotzdem die gelbe Modification auf das sorgfältigste analysirt wurde, gelang es nicht, eine gut stimmende Analyse zu erzielen. Dies hat folgenden Grund: Die rothe Modification kann nicht von der ihr mechanisch anhaftenden wasserhaltigen Schwefelsäure befreit werden. Wenn trotzdem bei der Analyse der rothen Modification stets brauchbare Resultate erzielt wurden, so kommt dies daher, dass das Zuviel der Schwefelsäure (mechanisch anhaftend) durch das beim Abwägen mitgewogene Wasser compensirt wird. Wird jetzt die rothe Modification durch Trocknen im Exsiccator in die gelbe übergeführt, so werden zwar die zwei Moleküle Krystallwasser sowie ein Theil des Wassers der verdünnten Schwefelsäure weggenommen, die mechanisch anhalftende Säure dagegen bleibt haften, und es erklärt sich so, dass bei der

Analyse der gelben Modification stets 0,6% zu viel Säure gefunden wurde. Die Annahme, dass anhaftende wasserhaltige Schwefelsäure die Analysenresultate beeinträchtigt, wurde durch folgende Wasserbestimmungen bestätigt, wobei man thatsächlich in der gelben Modification (durch Trocknen im Exsiccator erhalten) 1%—2% Wasser findet.

Wasserbestimmung.

Die Bestimmungen wurden mit Substanzproben vorgenommen, die aus drei verschiedenen Darstellungen stammten. Die Proben wurden auf 110° bis zu constantem Gewicht erhitzt.

Rothe:
a) 0,1491 Grm. verloren 0,0106 Grm. = 7,11 %
b) 0,2417 Grm. verloren 0,0201 Grm. = 8,31 „
c) 0,1841 Grm. verloren 0,0139 Grm. = 7,55 „

Gelbe:
a′) 0,2108 Grm. verloren 0,0028 Grm. = 1,18 „
b′) 0,1717 Grm. verloren 0,0034 Grm. = 1,98 „
c′) 0,2369 Grm. verloren 0,0030 Grm. = 1,27 „.

Berechnet:
$2H_2O = 6{,}20\ \%$

Differenz der entsprechenden rothen und gelben Modification = gefundenes Wasser.

a—a′ = 5,93 %
b—b′ = 6,33 „
c—c′ = 6,27 „.

Hieraus geht mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass die rothe Modification zwei Moleküle Krystallwasser enthält, während die gelbe in reinem Zustande wasserfrei ist.

Salzsaures Salz.

Die reine Base löst sich sehr schwer in concentrirter, leichter in verdünnter Säure. Aus dieser Lösung scheidet sich das salzsaure Salz in gelben Nadeln aus. Besser verfährt man so, dass man die Base in kochendem Xylol löst und in die Lösung einen Strom von trockener Chlorwasserstoffsäure leitet, wobei das Salz in Form von gelben Nadeln ausfällt. Das Salz enthält 2 Mol. HCl.

Säurebestimmung.

0,1547 Grm. Substanz, mit Wasser erwärmt, verbrauchten 6,5 Ccm. 0,1136 N.$Ba(OH)_2$-Lösung.

Berechnet:	Gefunden:
$2HCl = 17{,}34$	17,42 %.

Bromwasserstoffsaures Salz.

Das bromwasserstoffsaure Salz wurde in analoger Weise wie das salzsaure Salz aus einer heissen Xylollösung durch Bromwasserstoff gefällt. Es ist gelb und enthält ebenfalls nur zwei Moleküle Säure.

Säurebestimmung.

0,2506 Grm. Substanz, mit Wasser erwärmt, verbrauchten 8,6 Ccm. einer 0,1136 N.$Ba(OH)_2$-Lösung.

Berechnet:	Gefunden:
$2HBr = 31{,}61$	31,58 %.

Pikrinsaures Salz.

Wenn man zu einer heissen Lösung der Base in Eisessig eine essigsaure Lösung von Pikrinsäure zugiebt, so fällt das Pikrat in Form von gelben Nadeln aus.

Stickstoffbestimmung.

0,2303 Grm. Substanz ergaben bei 737 Mm. und 12,5° 28,3 Ccm. N.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{20}H_{16}N_2S_2$, $2C_6H_2(NO_2)_3OH$:	
$N = 13{,}89$	14,11 %.

Jodmethylat.

Die Base wurde mit überschüssigem Jodmethyl in einem zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt. Nachdem das überschüssige Jodmethyl weggetrieben war, wurde das Jodmethylat aus Wasser in Form von rothen Nadeln erhalten.

Jodbestimmung.

0,2097 Grm. Substanz ergaben nach Carius 0,1570 Grm. AgJ.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2S_2$, $2CH_3J$:	Gefunden:
40,19	40,46 %.

Salze des Thiochinanthrens.

Salpetersaures Salz.

Aus einer Lösung der Base in warmer concentrirter Salpetersäure krystallisirt das zwei Moleküle Krystallwasser enthaltende salpetersaure Salz in gelben Nadeln aus. Das

Krystallwasser konnte nicht direct durch Gewichtsverlust bestimmt werden, weil das Salz beim Erhitzen auf 80°—100° sich theilweise zersetzt. Auch beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure giebt es sein Krystallwasser nicht ab.

Stickstoffbestimmung.

0,2443 Grm. Substanz ergaben bei 784 Mm. und 17° 29,1 Ccm. N.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{18}H_{12}N_2S_2$, $4HNO_3$, $2H_2O$:	
N = 13,05	13,33 %.

Säurebestimmung.

0,2510 Grm. Substanz, mit Wasser erwärmt, verbrauchten 14,5 Ccm. einer 0,1136 N.$Ba(OH_2)$-Lösung.

Berechnet:	Gefunden:
$4HNO_3$ = 41,44	41,35 %.

Schwefelsaures Salz.

Das Salz wurde in derselben Weise wie beim Paratoluthiochinanthren erhalten. In diesem Fall krystallisirt das Salz in rothbraunen wasserfreien Nadeln aus.

Säurebestimmung.

0,3342 Grm. Substanz, mit Wasser erwärmt, verbrauchten 23 Ccm. einer 0,1136 N.$Ba(OH)_2$-Lösung.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{18}H_{12}N_2S_2$, $2H_2SO_4$:	
H_2SO_4 = 37,98	38,31 %.

Salzsaures Salz.

Aus einer heissen Xylollösung von Thiochinanthren fällt mit trockener Chlorwasserstoffsäure das salzsaure Salz in Form von gelben Nadeln aus.

Säurebestimmung.

0,1887 Grm. Substanz, mit Wasser erwärmt, verbrauchten 8,55 Ccm. einer 0,1136 N.$Ba(OH)_2$-Lösung.

Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2S_2$, $2HCl$:	Gefunden:
HCl = 18,58	18,78 %.

Bromwasserstoffsaures Salz.

Wie beim Paratoluthiochinanthren beschrieben erhält man das bromwasserstoffsaure Thiochinanthren in Form von gelben Nadeln.

Säurebestimmung.

0,1953 Grm. Substanz, mit Wasser erwärmt, verbrauchten 7,09 Ccm. einer 0,1136 N.$Ba(OH)_2$-Lösung.

Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2S_2$, 2HBr:	Gefunden:
HBr = 33,61	33,40 %.

Salze der Base aus Orthotoluchinolin.

Salpetersaures Salz.

Aus einer Lösung der Base in starker Salpetersäure krystallisiren derbe gelbe Säulen des salpetersauren Salzes, die 2 Moleküle Krystallwasser enthalten. Wie im Thiochinanthrentetranitrat konnte das Krystallwasser auch hier nicht direct bestimmt werden, da beim Erhitzen auf 80°—100° das Salz sich theilweise zersetzt.

Stickstoffbestimmung.

0,1542 Grm. Subst. ergaben bei 734,5 Mm. und 20,5° 18,2 Ccm. N.

Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2S_2$, $4HNO_3$, $2H_2O$:	Gefunden:
N = 13,05	13,04 %.

Säurebestimmung.

0,2004 Grm. Subst., mit Wasser erwärmt, verbrauchten 11,67 Ccm. einer 0,1136 N.$Ba(OH)_2$-Lösung.

Berechnet:	Gefunden:
$4HNO_3$ = 41,44	41,67 %.

Schwefelsaures Salz.

Das schwefelsaure Salz der Base aus Orthotoluchinolin erhält man aus einer Lösung der Base in starker heisser Schwefelsäure in Form von rothbraunen Nadeln.

Säurebestimmung.

0,1674 Grm. Subst., mit Wasser erwärmt, verbrauchten 11,4 Ccm. einer 0,1136 N.$Ba(OH)_2$-Lösung.

Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2S_2$, $2H_2SO_4$:	Gefunden:
$2H_2SO_4$ = 37,98	37,98 %.

Salzsaures Salz.

Wie die homologen salzsauren Salze erhält man auch das salzsaure Salz der Base aus Orthotoluchinolin in Form von scharlachrothen Nadeln, die beim Stehen an der Luft durch

Wasseraufnahme in eine gelbe Modification übergehen. Umgekehrt geht die gelbe Modification bei gelindem Erwärmen in die rothe über.

Säurebestimmungen.

a) Rothes Salz.

0,1426 Grm. Subst., mit Wasser erwärmt, verbrauchten 6,3 Ccm. einer 0,1136 N.$Ba(OH_2)$-Lösung.

Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2S_2$, 2HCl:	Gefunden:
$2HCl = 18,58$	18,32 %.

b) Gelbes Salz.

0,1449 Grm. Subst., mit Wasser erwärmt, verbrauchten 5,4 Ccm. einer 0,1136 N.$Ba(OH)_2$-Lösung.

Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2S_2$, 2HCl, $2H_2O$:	Gefunden:
$2HCl = 15,69$	15,45 %.

Wasserbestimmung im gelben Salz.

0,1723 Grm. Substanz, auf 100° bis zum constanten Gewicht erhitzt, verloren 0,0138 Grm. Wasser.

Ber. für $C_{18}H_{12}N_2S_2$, 2HCl, $2H_2O$:	Gefunden:
$2H_2O = 8,39$	8,01 %.

Bromwasserstoffsaures Salz.

Durch Einleiten von trockner Bromwasserstoffsäure in eine Xylollösung der Base erhält man das dunkelrothe bromwasserstoffsaure Salz.

Säurebestimmung.

0,1644 Grm. Subst., mit Wasser erwärmt, verbrauchten 6,05 Ccm. einer 0,1136 N.$Ba(OH)_2$-Lösung.

Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2S_2$, 2HBr:	Gefunden:
$2HBr = 33,61$	33,86 %.

Bromadditionsprodukte der Schwefelbasen.

Wenn man tropfenweise Brom zu einer Eisessiglösung von Paratoluthiochinathren zugiebt, so scheiden sich plötzlich lange feine rothe Nadeln eines Bromproduktes aus, welche jedoch sehr bald Brom abzugeben anfangen. Wie vorher erwähnt wurde, kann man deshalb keine genauen Analysen erhalten. Eine Brombestimmung zeigte, dass die Verbindung mehr als vier Bromatome im Molekül enthielt. Durch Erhitzen auf 100° verliert der Körper allmählich Brom und

Bromwasserstoff, und es entsteht ein Gemisch von Base und bromwasserstoffsaurem Salz. Beim weiteren Erhitzen wird alles Brom abgespalten.

Brombestimmung.

0,1474 Grm. Substanz ergaben 0,1807 Grm. AgBr.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{20}H_{18}N_2S_2$, 2HBr, Br_4:	
6Br = 58	52,09 %
$C_{20}H_{18}N_2S_2$, 2HBr, Br_2:	
4Br = 48	— .

Bromverbindung des Thiochinanthrens.

Analoge Versuche mit Thiochinanthren lieferten ein schön krystallisirtes, aber leider auch sehr unbeständiges Bromprodukt, das bei der Analyse mehr als fünf Atome Brom im Molekül aufwies. Durch Erhitzen auf 115° bis zur Gewichtsconstanz erhält man reines bromwasserstoffsaures Thiochinanthren.

Brombestimmung.

0,1512 Grm. Substanz ergaben 0,1992 Grm. AgBr.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{18}H_{12}N_2S_2$, 2HBr, Br_4:	
6Br = 67,6	56,07 %
5Br = 55,74	— .

Säurebestimmung im bromwasserstoffsauren Salz, erhalten durch Erhitzen des Bromproduktes auf 115°.

0,1726 Grm. Subst., mit Wasser erwärmt, verbrauchten 6,75 Ccm. einer 0,1136 N.$Ba(OH)_2$-Lösung.

Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2S_2$, 2HBr:	Gefunden:
2HBr = 33,61	33,32 %.

Bromprodukt der Base aus Orthotoluchinolin.

Wie in den beiden anderen Fällen erhält man in essigsaurer Lösung ein sehr unbeständiges Bromadditionsprodukt. Beim Erhitzen auf 100° nimmt der anfangs orangerothe Körper eine ganz andere rothe Farbe an, die genau der Farbe des bromwasserstoffsauren Salzes entspricht. Die Bromwasserstoffsäure kann jedoch nicht bestimmt werden, da die Zersetzung der Substanz theilweise bis zur Bildung der freien Base fortschreitet.

Eine Brombestimmung zeigte mehr als fünf Atome Brom im Molekül.

Brombestimmung.

0,1593 Grm. Substanz ergaben 0,2207 Grm. AgBr.

Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2S_2$, 2HBr, Br_4:	Gefunden:
6 Br = 67,6	58,96 %
5 Br = 55,74	— .

B) Einwirkung von SCl_2 auf p-Toluchinolin.

20 Grm. Paratoluchinolin wurden unter Kühlung mit 30 Grm. SCl_2 gemischt. Nach fünfstündigem Erhitzen im Oelbade auf 120° wurde das zähflüssige, dunkelbraune Reactionsprodukt mit concentrirter Salzsäure ausgekocht. Die Auszüge werden mit Thierkohle behandelt und durch Watte filtrirt, worauf das salzsaure Salz der Schwefelbase sich ausscheidet. Es wird in derselben Weise wie bei dem Versuch mit S_2Cl_2 weiter behandelt.

Das Filtrat vom salzsauren Salz der Schwefelbase wurde mit überhitztem Wasserdampf behandelt, wobei ein Gemisch von zwei verschiedenen chlorhaltigen Paratoluchinolinen überdestillirte. Das Gemisch wurde mit verdünnter Salzsäure gekocht, wobei Dichlorparatoluchinolin in Lösung geht, während Trichlorparatoluchinolin ungelöst bleibt. Dass das Dichlorprodukt enthaltende Filtrat wurde mit Ammoniak versetzt und das entstehende Dichlortoluchinolin aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die reine Base stellt farblose Nadeln dar, die bei 80°—81° schmelzen.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,1626 Grm. Subst. ergaben 0,3383 Grm. CO_2 u. 0,0520 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_7NCl_2$:	Gefunden:
C = 56,65	56,63 %
H = 3,30	3,58 „ .

Stickstoffbestimmung.

0,1522 Grm. Substanz ergaben bei 751 Mm. und 13° 8,8 Ccm. N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 6,60	6,73 %.

Chlorbestimmung.

0,1537 Grm. Substanz ergaben 0,2093 Grm. AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 33,53	33,68 %.

Das in Salzsäure unlösliche Trichlorparatoluchinolin krystallisirt aus verdünntem Alkohol, nachdem man die Lösung mit Thierkohle gekocht hat, in Form kleiner farbloser Nadeln, die bei 159° schmelzen. Es zeigt fast keine basischen Eigenschaften mehr.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,1733 Grm. Subst. ergaben 0,3114 Grm. CO_2 u. 0,0439 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_6NCl_3$:	Gefunden:
C = 49,08	49,01 %
H = 2,44	2,83 „.

Stickstoffbestimmung.

0,1600 Grm. Subst. ergaben bei 738 Mm. und 27,5° 8,2 Ccm. N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,68	5,47 %.

Chlorbestimmung.

0,1746 Grm. Substanz ergaben 0,3068 Grm. AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 43,20	43,45 %.

Jodmethylat des Dichlortoluchinolins.

Die Base wurde mit überschüssigem Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt und das Reactionsprodukt, nachdem das überschüssige Jodmethyl weggetrieben war, aus Alkohol umkrystallisirt, wobei es in Form rothgelber Nadeln erhalten wurde.

Stickstoffbestimmung.

0,1914 Grm. Substanz ergaben bei 736 Mm. und 19° 7,4 Ccm. N.

Berechnet für $C_{10}H_7NCl, CH_3J$:	Gefunden:
N = 3,95	4,30 %.

Platinchloriddoppelsalz des Dichlorparatoluchinolins.

Das Platindoppelsalz des Dichlorparatoluchinolins scheidet sich in Form eines gelben krystallinischen Pulvers aus, wenn $PtCl_4$ zu einer salzsauren Lösung der Base gegeben wird.

Platinbestimmung.

0,1543 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes ergaben 0,0359 Grm. Platin.

Berechnet für $C_{10}]H_7NCl_2]_2$, H_2PtCl_6:	Gefunden:
Pt = 23,38	23,27 %.

C) Einwirkung von S_2Br_2 auf p-Toluchinolin.

10 Grm. Paratoluchinolin wurden mit 30 Grm. Bromschwefel unter Kühlung gemischt und im Oelbad einige Stunden lang auf 120° erhitzt. Aus dem Reactionsprodukt konnte durch Auskochen mit Salzsäure keine schwefelhaltige Substanz isolirt werden. Beim Behandeln mit überhitztem Wasserdampf destillirt ein Monobromparatoluchinolin in nicht guter Ausbeute über. Dies wurde aus Alkohol umkrystallisirt und stellte farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 84°—85° dar. Ausbeute 1,1 Grm. Base aus 10 Grm. Paratoluchinolin.

Brombestimmung.

0,1322 Grm. Substanz ergaben 0,1131 Grm. AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_8NBr$:	Gefunden:
Br = 36,03	36,42 %.

Stickstoffbestimmung.

0,1059 Grm. Substanz ergaben bei 735 Mm. und 20° 5,8 Ccm. N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 6,30	6,05 %.

Platindoppelsalz des Monobromtoluchinolins.

Die salzsaure Lösung des Monobromparatoluchinolins giebt mit $PtCl_4$ ein gelbes Platindoppelsalz, das in Form von langen, gelben Nadeln auskrystallisirt.

Platinbestimmung.

0,1202 Grm. Substauz ergaben 0,0271 Grm. Platin.

Berechnet für $[C_{10}H_8NBr]_2$, H_2PtCl_6:	Gefunden:
Pt = 22,83	22,55 %.

D) Einwirkung von Brom auf Paratoluchinolin in Gegenwart von rauchender Schwefelsäure.

10 Grm. Paratoluchinolinsulfat wurden in 50 Grm. rauchender Schwefelsäure gelöst und mit 20 Grm. Brom unter Kühlung langsam versetzt. Nach vierstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde das Reactionsgemisch in eisgekühlte schwef-

lige Säure gegossen und mit Ammoniak alkalisch gemacht, wobei sich ein weisser Niederschlag ausschied, welcher abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen wurde. Aus Eisessig erhält man das Reactionsprodukt in Form farbloser Nadeln, die bei 135°—136° schmelzen. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Brombestimmung.

0,1569 Grm. Substanz ergaben 0,1947 Grm. AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_7NBr_2$:	Gefunden:
Br = 53,15	52,81 %.

Platindoppelsalz des Dibromparatoluchinolins.

Man erhält durch Zugabe von $PtCl_4$ zu der salzsauren Lösung der Base ein hellgelbes krystallinisches Platindoppelsalz.

Platinbestimmung.

0,1761 Grm. bei 100° getrockneter Substanz ergaben 0,0340 Grm. Platin.

Berechnet für $[C_{10}H_7NBr_2]_2H_2PtCl_6$:	Gefunden:
Pt = 19,27	19,31 %.

E) Einwirkung von Jod auf Paratoluchinolin in Gegenwart von rauchender Schwefelsäure.

10 Grm. Paratoluchinolinsulfat wurden mit 20 Grm. fein pulverisirtem Jod gemischt und in kleinen Quantitäten unter Kühlung in 50 Grm. rauchende Schwefelsäure (von 50 % SO_3-Gehalt) eingetragen. Das Gemisch wurde dann 5 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt und nachher in eisgekühlte schweflige Säure langsam unter Rühren gegossen. Die entstehende feste gelbe Masse wurde abgesaugt, mit warmem Wasser nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Das Produkt war ein Dijodparatoluchinolin, das seidenglänzende, fast farblose Nadeln darstellt. Schmelzp. 135°—136°. Ausbeute 72 % der Theorie.

Jodbestimmung.

0,1562 Grm. Substanz ergaben 0,1858 Grm. AgJ.

Berechnet für $C_{10}H_7NJ_2$:	Gefunden:
J = 64,05	64,27 %.

Stickstoffbestimmung.

0,2601 Grm. Substanz ergaben bei 730 Mm. und 21° 9,3 Ccm. N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 3,54	3,90 %.

Platindoppelsalz des Dijodparatoluchinolins.

Aus einer salzsauren Lösung der Base krystallisirt nach Zugabe von $PtCl_4$ ein orangefarbiges Platindoppelsalz des Dijodparatoluchinolins.

Platinbestimmung.

0,1576 Grm. Substanz ergaben 0,0253 Grm. Platin.

Berechnet für $[C_{10}H_7NJ_2]_2, H_2PtCl_6$:	Gefunden:
Pt = 16,24	16,05 %.

Nitrojodparatoluchinolin.

5 Grm. Dijodparatoluchinolin wurden mit überschüssiger rauchender Salpetersäure 2 Stunden lang erhitzt. Beim Eintragen in Wasser scheidet sich ein Niederschlag eines Nitrojodparatoluchinolins aus, welcher aus Eisessig in Form hellgelber Nadeln vom Schmelzpunkt 133° krystallisirt.

Jodbestimmung.

0,1374 Grm. Substanz ergaben 0,1034 Grm. AgJ.

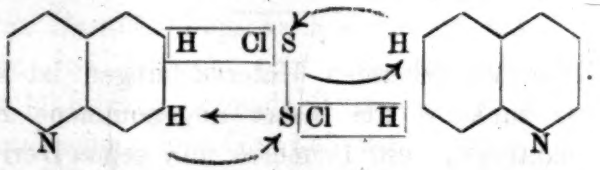
Berechnet für $C_{10}H_7NJNO_2$:	Gefunden:
J = 40,44	40,69 %.

Durch die vorstehenden Untersuchungen ist klargestellt worden, dass zunächst die bisher angenommene Formel für das Thiochinanthren, sein Isomeres und seine Derivate dahin abzuändern ist, dass nicht, wie früher angenommen, zweiwerthiger Schwefel, sondern vierwerthiger vorliegt. Die Valenzen desselben sind in der Weise abgesättigt, dass zunächst die beiden Schwefelatome unter einander gebunden sind; zwei weitere Valenzen haften an Kohlenstoff, und die letzte ist an Wasserstoff gebunden. Ein Ersatz dieses Wasserstoffatoms durch Brom oder durch den Acetylrest ist nicht durchführbar, dagegen zeigt der Schwefel selbst die Fähigkeit, der Salpetersäure gegenüber sechswerthig zu werden und diese selbst zu addiren. Eine ähnliche Erscheinung ist übrigens schon von Saytzeff[1]) und Beckmann[2]) bei Sulfoxyden beobachtet worden. Diese Substanzen können ebenfalls Säure am Schwefel addiren; so entsteht z. B. aus Dimethylsulfoxyd und Salpeter-

[1]) Ann. Chem. **144**, 148. [2]) Dies. Journ. [2] **17**, 471.

säure die Verbindung $(CH_3)_2SO.HNO_3$. Colby und Mc. Longhlin[1]) haben bei der Nitrirung von $(C_6H_5)_2SO$ ausser zwei Nitrokörpern ein Nebenprodukt erhalten, welches sehr ähnlich dem oben genannten Dimethylsulfoxydnitrat war und wahrscheinlich ein Diphenylsulfoxydnitrat darstellte.

Im Uebrigen zeigt das Paratoluthiochinanthren im Wesentlichen die analogen Eigenschaften wie die Muttersubstanz, und ist gegen Oxydations- und Reductionsmittel unempfindlich. Auch das Verhalten des Schwefelchlorids und Schwefelchlorürs ist insoweit übereinstimmend mit den früheren Resultaten, als nur mit SCl_2 Chlorverbindungen erhalten werden. Allerdings eine Monoverbindung wie bei Chinolin (das β-Chlorchinolin) war nicht zu isoliren. Vielmehr wurden, wie oben angegeben, ein Di- und ein Trichlorprodukt gebildet. Die Reaction mit S_2Cl_2 erscheint nunmehr in einem klareren Lichte wie früher. Es wirkt 1 Mol. S_2Cl_2 auf 2 Mol. Chinolin in der Weise, dass zunächst von jedem Molekül Chinolin ein Wasserstoffatom durch ein Chloratom als Chlorwasserstoff abgespalten wird, und ferner das benachbarte Wasserstoffatom an den Schwefel wandert, wodurch der Ringschluss entsteht:



Erhitzt man die Basen mit SCl_2, so muss angenommen werden, dass dieses über seinen Siedepunkt erhitzt nach der Gleichung $2SCl_2 = S_2Cl_2 + 2Cl$ einerseits Schwefelchlorür bildet und andererseits das für den Chlorirungsprocess nöthige Chlor abgiebt.

Schliesslich hat sich die anhydridhaltige Schwefelsäure als vorzügliches Unterstützungsmittel zur Halogenisirung derartiger Körper erwiesen, wie dies auch früher schon durch Edinger gezeigt worden ist.

---

[1]) Ber. 20, 198.

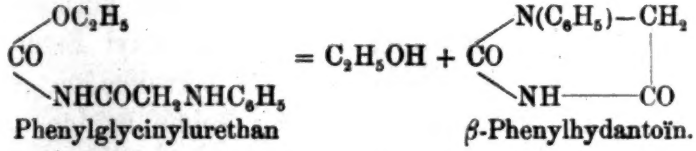
Mittheilungen aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig von H. Beckurts.

II. Beiträge zur Kenntniss der Arylhydantoïne;

von

G. Frerichs und G. Breustedt.

Vor einiger Zeit haben H. Beckurts und G. Frerichs[2]) eine Methode zur Darstellung von β-Arylhydantoïnen beschrieben, welche darin besteht, dass man auf Chloracetylharnstoffe oder Chloracetylurethane primäre aromatische Amine einwirken lässt. Hierbei entstehen zunächst Arylglycinylharnstoffe resp. -urethane, welche bei weiterem Erhitzen Ammoniak resp. Alkohol abspalten und in Hydantoïne übergehen:



Phenylglycinylurethan — β-Phenylhydantoïn.

In dieser Arbeit führen die Verfasser auch an, dass die β-Arylhydantoïne mit Alkalien gut krystallisirende Salze geben, denen sie die Formeln von Salzen der Hydantoïnsäuren:

$$NH_2CONRCH_2COOH$$

zuschreiben, indem sie annehmen, dass diesen Verbindungen eine der freien, von Baeyer[2]) zuerst dargestellten Hydantoïnsäure analoge Säure zu Grunde liegt.

In der Litteratur finden sich über Arylhydantoïnsäuren nur sehr unsichere Angaben.

Vom β-Phenylhydantoïn und β-o-Tolylhydantoïn sind die entsprechenden Säuren bisher nicht beschrieben worden. Bei der Darstellung von β-p-Tolylhydantoïn aus p-Tolylglycin und

---

[1]) Arch. Pharm. **237**, 337 u. f.

[2]) Ann. Chem. **130**, 160.

Harnstoff hat Schwebel[1]) einen Körper erhalten, den er für die p-Tolylhydantoïnsäure ansieht. Die von Schwebel angegebenen Analysen stimmen aber auf die Zusammensetzung einer Tolylhydantoïnsäure nur annähernd. Aus dem α-Phenylhydantoïn hat Pinner[2]) durch Kochen mit Barytwasser und nachheriges Ansäuern eine Verbindung erhalten, die nach der von Pinner ausgeführten Stickstoffbestimmung einer α-Phenylhydantoïnsäure entspricht. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung ist nach den Angaben Pinner's genau derselbe, wie der des α-Phenylhydantoïns = 178°. Aus dem Kaliumsalz der α-Phenylhydantoïnsäure erhielt Pinner durch Ansäuern nicht die Säure, sondern wieder das Hydantoïn. Ein analoges Verhalten der Salze der aromatischen β-Hydantoïne wird auch von Beckurts und Frerichs[3]) angegeben, auch jene liefern bei der Zersetzung mit Säuren wieder die Hydantoïne und keine Hydantoïnsäuren.

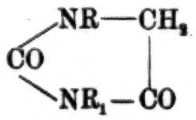
Wir haben nun versucht, die Constitution der Salze der aromatischen β-Hydantoïne näher aufzuklären. Lag diesen Salzen wirklich eine echte Hydantoïnsäure mit einer Carboxylgruppe zu Grunde, so war die Möglichkeit vorhanden, aus den Salzen durch Einwirkung von Halogenalkyl Ester darzustellen, welche bei der Verseifung die betreffenden Alkohole liefern mussten. Es zeigte sich aber schon bei der Analyse einer Reihe von Körpern, welche aus hydantoïnsauren Salzen und Halogenalkyl entstanden waren, dass dieselben nicht die Zusammensetzung von Estern der Hydantoïnsäuren besassen, sondern dass in allen Fällen die Zusammensetzung der Körper von den Estern um 1 Mol. H_2O differirte. Bei der Verseifung konnte ferner kein Alkohol nachgewiesen werden, wohl aber entstanden primäre aliphatische Amine, z. B. aus der Aethylverbindung Aethylamin. Hieraus geht mit Sicherheit hervor, dass bei der Einwirkung von Halogenalkyl auf die Salze der aromatischen β-Hydantoïne der Alkylrest an die Stelle des Wasserstoffatomes der Imidgruppe tritt und dass dann alkylirte wirkliche Hydantoïne und nicht Ester von Hydantoïnsäuren entstehen. Ganz analoge Verbindungen hat auch

---

[1]) Ber. 11, 1128. [2]) Das. 21, 2326.
[3]) Arch. Pharm. 237, 346.

Pinner[1]) aus dem α-Phenylhydantoïn mit 1 Mol. KOH und Halogenalkyl erhalten. Ferner ist hieraus zu schliessen, dass die aus den Arylhydantoïnen mit Alkalien erhaltenen Verbindungen nicht wirkliche Salze von Carbonsäuren darstellen, sondern additionelle Verbindungen von Alkali und Hydantoïn. Hierdurch erklärt sich auch die stark alkalische Reaction derselben.

Nachfolgend sollen nun die Darstellung und Eigenschaften einer Reihe alkylirter Hydantoïne beschrieben werden, welche als γ-Alkyl-β-Arylhydantoïne von der allgemeinen Formel:



zu bezeichnen sind, wobei R ein aromatisches, R_1 ein aliphatisches Radical ist.

Experimenteller Theil.

Einwirkung von Jodäthyl auf β-Phenylhydantoïnkali.

Das β-Phenylhydantoïnkali wurde aus β-Phenylhydantoïn mit der berechneten Menge halbnormaler alkoholischer Kalilauge dargestellt, unter Zusatz von so viel Wasser, dass beim Erwärmen soeben Lösung eintrat. Nach dem Erkalten hatte sich das Salz in Blättchen ausgeschieden. Er wurde aus etwa 90 procent. Alkohol umkrystallisirt.

0,3056 Grm. Substanz gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1170 Grm. K_2SO_4 = 0,05215 Grm. K = 17,16 % K.

Die Formel $C_9H_8N_2O_2KOH$ erfordert 16,81 % K.

4,64 Grm. dieser Kaliumverbindung wurden nun in etwa 50 Ccm. Alkohol unter Zusatz einer geringen Menge Wasser gelöst, und die Lösung mit etwa 3,5 Grm. Jodäthyl auf dem Wasserbade am Rückflusskühler so lange erhitzt, bis die alkalische Reaction verschwunden war. Der erkalteten Flüssigkeit wurden alsdann etwa 200 Ccm. Wasser zugefügt, wodurch sich das Reactionsprodukt krystallinisch ausschied. Dieses lieferte,

---

[1]) Ber. 21, 2325.

mit Wasser gewaschen und aus 60 procent. Alkohol umkrystallisirt, feine, farblose Nadeln, die bei 142° schmolzen und die kaum in kaltem Wasser, schwer in Alkohol und Aether, leicht dagegen in warmem Alkohol, Eisessig, Essigäther und Chloroform löslich waren.

I. 0,1978 Grm. Substanz gaben 0,4672 Grm. CO_2 = 0,1274 Grm. C = 64,41 % C und 0,1053 Grm. H_2O = 0,0116 Grm. H = 5,86 % H.

II. 0,2092 Grm. Subst. gaben bei 20° und 756 Mm. Druck 25,6 Ccm. feuchten N = 0,02908 Grm. N = 13,9 % N.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{12}N_2O_2$:
C = 64,70, H = 5,88, N = 13,72 %.

Die Analyse ergab also, dass der dargestellte Körper die Zusammensetzung eines γ-Aethyl-β-Phenylhydantoïns von der Formel: $N(C_2H_5)CON(C_6H_5)CH_2CO$ besass, nicht aber diejenige eines Phenylhydantoïnsäureäthylesters,

$$NH_2CON(C_6H_5)CH_2COOC_2H_5,$$

denn diese Formel würde verlangen: 59,45 % C, 6,30 % H und 12,61 % N.

Zur weiteren Bestätigung der Richtigkeit dieser Annahme wurde die Verbindung einer Verseifung unterworfen. War die Voraussetzung richtig, so mussten als Produkte dieser Verseifung erhalten werden: einerseits Aethylamin, andererseits aber das Kaliumsalz des Phenylglykokolls neben kohlensaurem Kalium gemäss der Gleichung:

$$N(C_2H_5)CON(C_6H_5)CH_2CO + 3KOH = C_2H_5NH_2 + C_6H_5NHCH_2COOK + K_2CO_3.$$

Es wurden deshalb einige Gramm der Verbindung mit 100 Ccm. Wasser und einem Ueberschuss von Aetzkali einer Destillation unterworfen, unter wiederholtem Ersatz der abdestillirten Flüssigkeit. Es entwichen hierbei ammoniakalisch riechende und stark alkalisch reagirende Dämpfe, welche in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgefangen wurden. Die völlige Beendigung der Verseifung dauerte etwa 12 Stunden. Nachdem dann das Destillat auf dem Wasserbade bis auf eine geringe Menge eingeengt war, gab dasselbe nach Zusatz von Platinchlorid eine orangerothe, aus tafelförmigen Krystallen bestehende Fällung, die abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet wurde.

0,1004 Grm. Substanz lieferten beim Glühen 0,0389 Grm. Pt = 38,74 %. Das Platindoppelsalz des chlorwasserstoffsauren Aethylamins $(C_2H_5NH_2Cl)_2PtCl_4$ fordert 38,96 %.

Es war somit als Spaltungsprodukt unzweifelhaft Aethylamin erhalten worden. Aus dem Destillationsrückstande hatten sich beim Erkalten blätterige Krystalle ausgeschieden, vermuthlich das Kaliumsalz des Phenylglykokolls. Da diese Krystalle wegen der stark alkalischen Beschaffenheit der Flüssigkeit nicht zu isoliren waren, so wurde derselben so lange Chlorwasserstoffsäure zugefügt, bis Kongopapier eben schwach gebläut wurde. Es entstand ein krystallinischer Niederschlag, der abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet den Schmelpunkt von 126° zeigte. Bei derselben Temperatur schmilzt aber auch das Phenylglykokoll. Somit waren also bei der Verseifung des Körpers als Spaltungsprodukte Aethylamin und Phenylglykokoll erhalten und damit die Richtigkeit der oben angeführten Formel des γ-Aethyl-β-Phenylhydantoïns bestätigt.

Zur Darstellung aller folgenden Verbindungen wurden nicht die krystallinischen Kalisalze verwendet, sondern die aus den Hydantoïnen mit der berechneten Menge halbnormaler alkoholischer Kalilauge unter Zusatz von etwas Wasser erhaltenen Lösungen derselben.

γ-Methyl-β-Phenylhydantoïn,

$N(CH_3)CON(C_6H_5)CH_2CO = C_{10}H_{10}N_2O_2$.

Dasselbe wurde aus β-Phenylhydantoïn, alkoholischer Kalilauge und Jodmethyl dargestellt, nur war es hierbei nöthig, wegen des niedrigen Siedepunktes des Jodmethyls die Reaction im geschlossenen Rohre auszuführen. Es genügte ein 8stündiges Erhitzen im Wasserbade. Nach Ablauf dieser Zeit war die alkalische Reaction verschwunden. Das Reactionsprodukt wurde mit Wasser gefällt und, aus 50procent. Alkohol umkrystallisirt, in büschelförmig gruppirten, farblosen Blättchen erhalten, welche bei 185° schmolzen. Die Verbindung war fast unlöslich in kaltem Wasser und schwer löslich in Aether; leicht löslich

dagegen in heissem Wasser, Alkohol, Eisessig, Chloroform und Essigäther.

I. 0,1601 Grm. Substanz gaben 0,3720 Grm. CO_2 = 0,1116 Grm. C = 63,36 % C und 0,0760 Grm. H_2O = 0,00844 Grm. H = 5,27 % H.

II. 0,2001 Grm. Subst. gaben bei 23° u. 765 Mm. Druck 25,75 Ccm. feuchten N = 0,02915 Grm. N = 14,56 % N.

Berechnet für die Formel $C_{10}H_{10}N_2O_2$:
C = 63,15, H = 5,26, N = 14,73 %.

γ-Propyl-β-Phenylhydantoïn,

$N(C_3H_7)CON(C_6H_5)CH_2CO = C_{12}H_{14}N_2O_2$.

Dasselbe wurde aus β-Phenylhydantoïn, alkoholischer Kalilauge und Brompropyl erhalten, durch Erhitzen der Componenten am Rückflusskühler auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction. Im Uebrigen wurde wie bei der Darstellung des γ-Aethyl-β-Phenylhydantoïns verfahren. Aus 60procent. Alkohol krystallisirte der Körper in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 82°—84°, die sehr schwer löslich waren in kaltem Wasser, leicht dagegen in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Essigäther.

I. 0,1712 Grm. Substanz gaben 0,4128 Grm. CO_2 = 0,11258 Grm. C = 65,76 % C und 0,0973 Grm. H_2O = 0,01081 Grm. H = 6,31 % H.

II. 0,2020 Grm. Subst. gaben bei 21° u. 766 Mm Druck 22,6 Ccm. feuchten N = 0,02587 Grm. N = 12,81 % N.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{14}N_2O_2$:
C = 66,05, H = 6,42, N = 12,84 %.

γ-Allyl-β-Phenylhydantoïn,

$N(C_3H_5)CON(C_6H_5)CH_2CO = C_{12}H_{12}N_2O_2$.

Dasselbe wurde dargestellt aus β-Phenylhydantoïn, alkoholischer Kalilauge nnd Allyljodid durch Erhitzen am Rückflusskühler im Wasserbade. Die Reactionsmasse wurde mit heissem Wasser verdünnt, bis eben bleibende Trübung eintrat, und dann zur Krystallisation gestellt. Aus 60procent. Alkohol umkrystallisirt, schoss die Verbindung in zarten Blättchen an, welche bei 117°—118° schmolzen, sehr schwer löslich waren in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Essigäther.

I. 0,1584 Grm. Subst. gaben 0,3886 Grm. CO_2 = 0,10598 Grm. C = 66,90 % C und 0,0764 Grm. H_2O = 0,008489 Grm. H = 5,35 % H.

II. 0,2078 Grm. Subst. gaben bei 22° u. 755 Mm. Druck 24,25 Ccm. feuchten N = 0,02725 Grm. N = 13,11 % N.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{12}N_2O_2$:
C = 66,66, H = 5,55, N = 12,96 %.

γ-Cetyl-β-Phenylhydantoïn,

$N(C_{16}H_{33})CON(C_6H_5)CH_2CO = C_{25}H_{40}N_2O_2$.

Dasselbe wurde aus β-Phenylhydantoïn, alkoholischer Kalilauge und Cetyljodid erhalten. Bei der Darstellung dieser Verbindung ergab sich, dass ein Erhitzen der Componenten im Wasserbade am Rückfiusskühler nicht genügte, um die Reaction völlig zu Ende zu führen. Es musste auch hier, wie schon bei dem γ-Methyl-β-Phenylhydantoïn, die Reaction durch Erhitzen im geschlossenen Rohre bei Wasserbadtemperatur durchgeführt werden. Nach dem Erkalten des Rohres war die Verbindung auskrystallisirt. Die gesammelten Krystalle wurden alsdann aus 95procent. Alkohol umkrystallisirt und so in zarten atlasglänzenden Blättchen gewonnen, die bei 81°—82° schmolzen. Der Körper ist in Wasser so gut wie unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich aber in warmem Alkohol, Chloroform, Eisessig und Essigäther.

I. 0,1754 Grm. Subst. gaben 0,4832 Grm. CO_2 = 0,13178 Grm. C = 75,13 % C und 0,1585 Grm. H_2O = 0,0176 Grm. H = 10,03 % H.

II. 0,3792 Grm. Subst. gaben bei 16° u. 756 Mm. Druck 23,25 Ccm. feuchten N = 0,0269 Grm. N = 7,10 % N.

Berechnet für die Formel $C_{25}H_{40}N_2O_2$:
C = 75, H = 10, N = 7 %.

γ-Methyl-β-p-Tolylhydantoïn,

$N(CH_3)CON(C_7H_7)CH_2CO = C_{11}H_{12}N_2O_2$.

Diese Verbindung wurde aus β-p-Tolylhydantoïn, alkoholischer Kalilauge und Methyljodid erhalten in derselben Weise, wie γ-Methyl-β-Phenylhydantoïn. Aus 95procent. Alkohol krystallisirte dieselbe in langen feinen Nadeln, welche bei 174°—175° schmolzen. Dieselben waren unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter

in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform, Eisessig und Essigäther.

I. 0,1722 Grm. Substanz gaben 0,4107 Grm. CO_2 = 0,1120 Grm. C = 65,04 % C und 0,0890 Grm. H_2O = 0,00988 Grm. H = 5,74 % H.

II. 0,2027 Grm. Subst. gaben bei 23° und 766 Mm. Druck 25 Ccm. feuchten N = 0,02835 Grm. N = 13,98 % N.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{12}N_2O_2$:
C = 64,70, H = 5,88, N = 13,72 %.

γ-Aethyl-β-p-Tolylhydantoïn,

$$N(C_2H_5)CON(C_7H_7).CH_2CO = C_{12}H_{14}N_2O_2.$$

Dasselbe wurde dargestellt aus β-p-Tolylhydantoïn, alkoholischer Kalilauge und Aethyljodid, analog dem γ-Aethyl-β-Phenylhydantoïn.

Der auf Zusatz von Wasser zur Abscheidung gelangte Körper wurde, aus 40procent. Alkohol umkrystallisirt, in federartig gruppirten Krystallen gewonnen, die bei 139° schmolzen. Die Verbindung ist unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter löslich in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform, Eisessig und Essigäther.

I. 0,2246 Grm. Substanz gaben 0,5418 Grm. CO_2 = 0,14776 Grm. C = 65,78 % C und 0,1296 Grm. H_2O = 0,0144 Grm. H = 6,41 % H.

II. 0,2060 Grm. Subst. gaben bei 21° u. 749 Mm. Druck 23,5 Ccm. feuchten N = 0,0263 Grm. N = 12,77 % N.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{14}N_2O_2$:
C = 66,05, H = 6,42, N = 12,84 %.

γ-Propyl-β-p-Tolylhydantoïn,

$$N(C_3H_7)CON(C_7H_7)CH_2CO = C_{13}H_{16}N_2O_2.$$

Dasselbe wurde aus β-p-Tolylhydantoïn, alkoholischer Kalilauge und Propylbromid wie γ-Propyl-β-Phenylhydantoïn dargestellt, nur wurde die Reactionsflüssigkeit mit heissem Wasser soweit verdünnt, bis eben Trübung eintrat und dann zur Krystallisation gestellt.

Die Verbindung krystallisirte aus 60procent. Alkohol in langen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 124°—125° schmolzen. Dieselben waren fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter löslich dagegen

in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform, Eisessig und Essigäther.

I. 0,1843 Grm. Substanz gaben 0,4551 Grm. CO_2 = 0,1241 Grm. C = 67,34 % C und 0,1116 Grm. H_2O = 0,0124 Grm. H = 6,72 % H.

II. 0,2201 Grm. Substanz gaben bei 21,5° und 770 Mm. Druck 23,5 Ccm. feuchten N = 0,02707 Grm. N = 12,29 % N.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{16}N_2O_2$:
C = 67,24, H = 6,89, N = 12,06 %.

γ-Allyl-β-p-Tolylhydantoïn,

$$N(C_3H_5)CON(C_7H_7)CH_2CO = C_{13}H_{14}N_2O_2.$$

Diese Verbindung wurde aus β-p-Tolylhydantoïn, alkoholischer Kalilauge und Allyljodid dargestellt wie das γ-Allyl-β-Phenylhydantoïn.

Die Reactionsflüssigkeit erstarrte nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei. Aus den durch Absaugen gesammelten Krystallen wurde dann der Körper durch Umkrystallisiren aus 40procent. Alkohol in büschelförmig gruppirten Nadeln erhalten, die bei 125° schmolzen. Dieselben waren unlöslich in kaltem, aber löslich in heissem Wasser. Leicht löste sich der Körper in warmem Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Essigäther.

I. 0,2064 Grm. Substanz gaben 0,5144 Grm. CO_2 = 0,14029 Grm. C = 67,97 % C und 0,1134 Grm. H_2O = 0,0126 Grm. H = 6,1 % H.

II. 0,1966 Grm. Substanz gaben bei 22° und 756 Mm. Druck 21 Ccm. feuchten N = 0,02363 N = 12,01 % N.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{14}N_2O_2$:
C = 67,82, H = 6,08, N = 12,17 %.

γ-Cetyl-β-p-Tolylhydantoïn,

$$N(C_{16}H_{33})CON(C_7H_7)CH_2CO = C_{26}H_{42}N_2O_2.$$

Dasselbe wurde dargestellt aus β-p-Tolylhydantoïn, alkoholischer Kalilauge und Cetyljodid, wie das γ-Cetyl-β-Phenylhydantoïn.

Aus der beim Erkalten erstarrten Reactionsmasse konnten die Krystalle durch Absaugen isolirt und durch Umkrystallisiren aus 95procent. Alkohol gereinigt werden. Die Verbindung bildete farblose, atlasglänzende Blättchen, die bei 95° schmolzen. Dieselben waren löslich in Wasser und schwer

löslich in kaltem Alhohol, dagegen leicht löslich in warmem Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Essigäther.

I. 0,1861 Grm. Substanz gaben 0,5148 Grm. CO_2 = 0,1404 Grm. C = 75,44 % C und 0,1694 Grm. H_2O = 0,01882 Grm. H = 10,11 % H.

II. 0,3380 Grm. Substanz gaben bei 19° und 762 Mm. Druck 19,75 Ccm. feuchten N = 0,02273 Grm. N = 6,72 % N.

Berechnet für die Formel $C_{22}H_{42}N_2O_2$:
C = 75,36, H = 10,14, N = 6,76 %.

γ-Methyl-β-o-Tolylhydantoïn,

$N(CH_3)CON(C_7H_7)CH_2CO = C_{11}H_{12}N_2O_2$.

Dasselbe wurde dargestellt aus β-o-Tolylhydantoïn, alkoholischer Kalilauge und Methyljodid wie das γ-Methyl-β-Phenylhydantoïn. Die Verbindung konnte, nachdem sie aus der Reactionsmasse auf Zusatz von Wasser abgeschieden worden war, durch Umkrystallisiren aus 50procent. Alkohol leicht in Form sehr feiner Nadeln erhalten werden, die bei 126°—127° schmolzen, und schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform, Aether, Eisessig und Essigäther waren.

I. 0,1866 Grm. Substanz gaben 0,4412 Grm. CO_2 = 0,1203 Grm C = 64,48 % C und 0,0965 Grm. H_2O = 0,0107 Grm. H = 5,74 % H.

II. 0,2160 Grm. Subst. gaben bei 22° und 766 Mm. Druck 26 Ccm. feuchten N = 0,02964 Grm. N = 13,72 % N.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{12}N_2O_2$:
C = 64,70, H = 5,88, N = 13,72 %.

γ-Aethyl-β-o-Tolylhydantoïn,

$N(C_2H_5)CON(C_7H_7)CH_2CO = C_{12}H_{14}N_2O_2$.

Dasselbe wurde erhalten aus β-o-Tolylhydantoïn, alkoholischer Kalilauge und Aethyljodid, wie das γ-Aethyl-β-Phenylhydantoïn. Die Verbindung schied sich aus der Reactionsmasse auf Zusatz von kaltem Wasser ölig ab. Sie wurde gesammelt und da sie sich als löslich in heissem Wasser erwies, hieraus unter Zusatz von etwa 5 % Alkohol umkrystallisirt. Der Körper krystallisirte aber erst nach längerer Zeit in Form blättriger Krystalle, die bei 99°—100° schmolzen, sich sehr schwer in kaltem Wasser lösten, aber leicht löslich waren in

heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Essigäther.

I. 0,1577 Grm. Substanz gaben 0,3834 Grm. CO_2 = 0,10456 Grm. C = 66,30 % C und 0,0912 Grm. H_2O = 0,01013 Grm. H = 6,42 % H.

II. 0,2028 Grm. Substanz gaben bei 20° und 766 Mm. Druck 23 Ccm. feuchten N = 0,02647 Grm. N = 13,05 % N.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{14}N_2O_2$:
C = 66,05, H = 6,42, N = 12,84 %.

γ-Propyl-β-o-Tolylhydantoïn,

$$N(C_3H_7)CON(C_7H_7)CH_2CO = C_{13}H_{16}N_2O_2.$$

Diese Verbindung wurde erhalten aus β-o-Tolylhydantoïn, alkoholischer Kalilauge und Propylbromid. Da die Reactionsmasse flüssig geblieben war, so wurde dieselbe eingeengt. Auf Zusatz von Wasser schied sich dann ein Körper ölartig ab, der beim Erkalten erstarrte. Derselbe wurde in wenig heissem Alkohol gelöst, und der erhaltenen Lösung so viel Wasser zugefügt, bis stark milchige Trübung eingetreten war. Nach Hinzufügung einer geringen, zurückbehaltenen Menge der erstarrten Masse krystallisirte alsdann die Verbindung in zarten Blättchen, die bei 71°—72° schmolzen und schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Essigäther waren.

I. 0,1563 Grm. Substanz gaben 0,3864 Grm. CO_2 = 0,1159 Grm. C = 67,42 % C und 0,0956 Grm. H_2O = 0,01062 Grm. H = 6,79 % H.

II. 0,2028 Grm. Substanz gaben bei 25° und 765 Mm. Druck 21,75 Ccm. feuchten N = 0,02438 Grm. N = 12,02 % N.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{16}N_2O_2$:
C = 67,24, H = 6,89, N = 12,06 %.

γ-Allyl-β-o-Tolylhydantoïn,

$$N(C_3H_5)CON(C_7H_7)CH_2CO = C_{13}H_{14}N_2O_2.$$

Dasselbe wurde aus β-o-Tolylhydantoïn, alkoholischer Kalilauge und Allyljodid erhalten. Die Darstellung verlief ganz ähnlich wie diejenige der entsprechenden Propylverbindung. Auch hier schied sich der Körper auf Zusatz von Wasser ölartig ab und konnte nur in der bei jener geschilderten Weise krystallisirt erhalten werden. Die Verbindung bildete derbe

Krystalle, die bei 67°—68° schmolzen. Dieselben waren kaum löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Essigäther.

I. 0,2000 Grm. Substanz gaben 0,4956 Grm. CO_2 = 0,13516 Grm. C = 67,58 % C und 0,1076 Grm. H_2O = 0,01196 Grm. H = 5,97 % H.

II. 0,1998 Grm. Substanz gaben bei 23° und 756 Mm. Druck 21,75 Ccm. feuchten N = 0,024338 Grm. N = 12,18 % N.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{14}N_2O_2$:
C = 67,82, H = 6,08, N = 12,17 %.

γ-Cetyl-β-o-Tolylhydantoïn,

$$N(C_{16}H_{33})CON(C_7H_7)CH_2CO = C_{26}H_{42}N_2O_2.$$

Dasselbe wurde dargestellt aus β-o-Tolylhydantoïn, alkoholischer Kalilauge und Cetyljodid unter Druck im geschlossenen Rohre. Nach dem Verdünnen der Reactionsmasse mit Wasser krystallisirte der Körper aus und konnte durch Umkrystallisiren aus 95proc. Alkohol in atlasglänzenden Blättern erhalten werden, die bei 58° schmolzen, unlöslich waren in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Essigäther.

I. 0,1758 Grm. Substanz gaben 0,4925 Grm. CO_2 = 0,1343 Grm. C = 75,24 % C und 0,1624 Grm. H_2O = 0,0180 Grm. H = 10,10 % H.

II. 0,4046 Grm. Substanz gaben bei 19° und 744 Mm. Druck 24 Ccm. feuchten N = 0,02695 Grm. N = 6,66 % N.

Berechnet für die Formel $C_{26}H_{42}N_2O_2$:
C = 75,36, H = 10,14, N = 6,76 %.

Für die nachfolgenden Versuche diente als Ausgangsmaterial das

β-m-Tolylhydantoïn,

$$NHCON(C_7H_7)CH_2CO = C_{10}H_{10}N_2O_2.$$

Dasselbe ist in der Litteratur noch nicht beschrieben und wurde nach der Methode von Beckurts und Frerichs aus Chloracetylurethan und m-Toluidin in folgender Weise dargestellt. 25 Grm. Chloracetylurethan und 32,5 Grm. m-Toluidin wurden einen Tag lang im Wasserbade erhitzt. Die Masse war nach dieser Zeit zu einem Kuchen erstarrt. Derselbe wurde mit wenig Alkohol aufgeweicht, vor der Saugpumpe von den flüssigen

Antheilen befreit, die zurückbleibende Krystallmasse mit verdünntem Alkohol gewaschen und unter Zusatz von etwas Thierkohle aus 60procent. Alkohol umkrystallisirt. Es resultirten farblose, flache Nadeln, welche bei 166°—167° schmolzen und unlöslich waren in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether, aber leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Eisessig und Essigäther.

I. 0,2082 Grm. Substanz gaben 0,4810 Grm. C_2O = 0,1312 Grm. C = 63,00 % C und 0,1018 Grm. H_2O = 0,0113 Grm. H = 5,43 % H.

II. 0,2020 Grm. Substanz gaben bei 22° und 748 Mm. Druck 26,5 Ccm. feuchten N = 0,0295 Grm. N = 14,60 % N.

Berechnet für die Formel $C_{10}H_{10}N_2O_2$:
C = 63,15, H = 5,26, N = 14,73 %.

γ-Methyl-β-m-Tolylhydantoïn,
$N(CH_3)CON(C_7H_7)CH_2CO = C_{11}H_{12}N_2O_2$.

Dasselbe wurde dargestellt aus β-m-Tolylhydantoïn, alkoholischer Kalilauge und Methyljodid unter Druck, wie die entsprechende Phenylverbindung. Der auf Zusatz von Wasser zur Abscheidung gelangende Körper krystallisirt aus 60procent. Alkohol in sehr feinen, wollig gruppirten Nadeln, welche bei 150°—151° schmolzen. Dieselben waren unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Essigäther.

I. 0,2314 Grm. Substanz gaben 0,5494 Grm. CO_2 = 0,1498 Grm. C = 64,75 % C und 0,1220 Grm. H_2O = 0,01355 Grm. H = 5,85 % H.

II. 0,1750 Grm. Substanz gaben bei 22° und 766 Mm. Druck 21,5 Ccm. feuchten N = 0,0246 Grm. N = 14,06 % N.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{12}N_2O_2$:
C = 64,70, H = 5,88, N = 13,72 %.

γ-Aethyl-β-m-Tolylhydantoïn,
$N(C_2H_5)CON(C_7H_7)CH_2CO = C_{12}H_{14}N_2O_2$.

Diese Verbindung wurde erhalten aus β-m-Tolylhydantoïn, alkoholischer Kalilauge und Aethyljodid, wie γ-Aethyl-β-Phenylhydantoïn. Das durch Wasser abgeschiedene Reactionsprodukt bildete, aus 60procent. Alkohol umkrystallisirt, feine Nadeln, die bei 91°—92° schmolzen, unlöslich waren in kaltem Wasser,

leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Essigäther.

I. 0,2030 Grm. Substanz gaben 0,4922 Grm. CO_2 = 0,1342 Grm. C = 66,12 % C und 0,1172 Grm. H_2O = 0,01302 Grm. H = 6,41 % H.

II. 0,1692 Grm. Substanz gaben bei 23° und 756 Mm. Druck 20 Ccm. feuchten N = 0,0224 Grm. N = 13,22 % N.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{14}N_2O_2$:
C = 66,05, H = 6,42, N = 12,84 %.

γ-Propyl-β-m-Tolylhydantoïn,
$N(C_3H_7)CON(C_7H_7)CH_2CO = C_{13}H_{16}N_2O_2$.

Dasselbe wurde erhalten aus β-m-Tolylhydantoïn, alkoholischer Kalilauge und Propylbromid durch Erhitzen am Rückflusskühler im Wasserbade. Die Reactionsmasse erstarrte nach längerem Stehen zu einem Kuchen, aus dem die Verbindung nach Zusatz von etwas Wasser durch Absaugen isolirt werden konnte. Aus 40procent. Alkohol umkrystallisirt wurde dieselbe in feinen starren Nadeln erhalten, die bei 87°—88° schmolzen, in kaltem Wasser unlöslich waren, leicht löslich aber in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Essigäther.

I. 0,1930 Grm. Substanz gaben 0,4756 Grm. CO_2 = 0,1297 Grm. C = 67,20 % C und 0,1192 Grm. H_2O = 0,01324 Grm. H = 6,86 % H.

II. 0,2042 Grm. Substanz gaben bei 20° und 760 Mm. Druck 23 Ccm. feuchten N = 0,0255 Grm. N = 12,47 % N.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{16}N_2O_2$:
C = 67,24, H = 6,89, N = 12,06 %.

γ-Allyl-β-m-Tolylhydantoïn,
$N(C_3H_5)CON(C_7H_7)CH_2CO = C_{13}H_{14}N_2O_2$

Diese Verbindung wurde dargestellt aus β-m-Tolylhydantoïn, alkoholischer Kalilauge und Allyljodid wie γ-Allyl-β-Phenylhydantoïn. Sie bildete aus 40procent. Alkohol umkrystallisirt feine starre Nadeln, die bei 98°—99° schmolzen, unlöslich in kaltem Wasser waren, sich aber leicht in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Essigäther lösten.

I. 0,2160 Grm. Substanz gaben 0,5408 Grm. CO_2 = 0,1475 Grm. C = 68,28 % C und 0,1190 Grm. H_2O = 0,0132 Grm. H = 6,12 % H.

II. 0,2124 Grm. Substanz gaben bei 20° und 764 Mm. Druck 22,5 Ccm. feuchten N = 0,0258 Grm. N = 12,16 % N.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{14}N_2O_2$:
C = 67,82, H = 6,08, N = 12,17 %.

γ-Cetyl-β-m-Tolylhydantoïn,
$N(C_{16}H_{33})CON(C_7H_7)CH_2CO = C_{26}H_{42}N_2O_2$.

Dasselbe wurde dargestellt aus β-m-Tolylhydantoïn, alkoholischer Kalilauge und Cetyljodid wie γ-Cetyl-β-Phenylhydantoïn unter Verwendung der 30fachen Menge 95procent. Alkohols vom angewandten Cetyljodid als Lösungsmittel. Nach vollendeter Reaction wurde die Flüssigkeit auf die Hälfte eingeengt und zur Krystallisation gestellt. Durch Umkrystallisiren aus 60procent. Alkohol konnte die Verbindung dann in farblosen, atlasglänzenden, blättrigen Krystallen erhalten werden, die bei 78°—79° schmolzen. Dieselben waren unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Essigäther.

I. 0,1758 Grm. Substanz gaben 0,4854 Grm. CO_2 = 0,1456 Grm. C = 75,30 % C und 0,1602 Grm. H_2O = 0,0178 Grm. H = 10,12 % H.

II. 0,2572 Grm. Substanz gaben bei 21° und 756 Mm. Druck 15,25 Ccm. feuchten N = 0,01723 Grm. N = 6,70 % N.

Berechnet für die Formel $C_{26}H_{42}N_2O_2$:
C = 75,36, H = 10,14, N = 6,76 %.

γ-Methyl-β-p-Aethoxylphenylhydantoïn,
$N(CH_3)CON(C_6H_4OC_2H_5)CH_2CO = C_{12}H_{14}N_2O_3$.

Diese Verbindung wurde dargestellt aus β-p-Aethoxylphenylhydantoïn, alkoholischer Kalilauge und Methyljodid unter Druck in geschlossenem Rohre. Durch Umkrystallisiren aus 95procent. Alkohol rein gewonnen, bildete sie zarte, lange Nadeln, die bei 180°—181° schmolzen. Dieselben waren unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heissem Wasser, verdünntem Alkohol und Aether, aber leicht löslich in Chloroform, Eisessig und Essigäther.

I. 0,1848 Grm. Substanz gaben 0,4188 Grm. CO_2 = 0,1142 Grm. C = 61,80 % C und 0,0978 Grm. H_2O = 0,01086 Grm. H = 5,87 % H.

II. 0,2136 Grm. Substanz gaben bei 18° und 755 Mm. Druck 22,75 Ccm. feuchten N = 0,02605 Grm. N = 12,19 % N.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{14}N_2O_3$:
C = 61,53, H = 5,98, N = 11,96 %.

γ-Aethyl-β-p-Aethoxylphenylhydantoïn, $N(C_2H_5)CON(C_6H_4OC_2H_5)CH_2CO = C_{13}H_{16}N_2O_3$.

Dasselbe wurde erhalten aus β-p-Aethoxylphenylhydantoïn, alkoholischer Kalilauge und Aethyljodid wie γ-Aethyl-β-Phenylhydantoïn. Die auf Zusatz von Wasser zur Abscheidung gebrachte Verbindung wurde aus 50procent. Alkohol umkrystallisirt und bildete sehr zarte, spiessige Nadeln, die bei 131° schmolzen. Dieselben waren schwer löslich in Wasser, leicht löslich aber in heissem Alkohol, Chloroform, Eisessig und Essigäther.

I. 0,2105 Grm. Substanz gaben 0,4847 Grm. CO_2 = 0,1454 Grm. C = 62,79 % C und 0,1158 Grm. H_2O = 0,01286 Grm. H = 6,11 % H.

II. 0,2110 Grm. Substanz gaben bei 21° und 756 Mm. Druck 21,3 Ccm. feuchten N = 0,02406 Grm. N = 11,40 % N.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{16}N_2O_3$:
C = 62,90, H = 6,45, N = 11,29 %.

γ-Propyl-β-p-Aethoxylphenylhydantoïn, $N(C_3H_7)CON(C_6H_4OC_2H_5)CH_2CO = C_{14}H_{18}N_2O_3$.

Dasselbe wurde erhalten aus β-p-Aethoxylphenylhydantoïn, alkoholischer Kalilauge und Propylbromid wie das γ-Propyl-β-Phenylhydantoïn. Die Reactionsmasse wurde mit heissem Wasser bis zur eintretenden Trübung verdünnt und dann zur Krystallisation gestellt. Aus 95procent. Alkohol krystallisirte die Verbindung in büschelförmig gruppirten Nadeln, die bei 121° bis 122° schmolzen. Dieselben waren unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether, löslich in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform, Eisessig und Essigäther.

I. 0,1660 Grm. Substanz gaben 0,3924 Grm. CO_2 = 0,1177 Grm. C = 64,56 % C und 0,1026 Grm. H_2O = 0,0114 Grm. H = 6,86 % H.

II. 0,2046 Grm. Substanz gaben bei 22° und 765 Mm. Druck 18,75 Ccm. feuchten N = 0,02133 Grm. N = 10,42 % N.

Berechnet für die Formel $C_{14}H_{18}N_2O_3$:
C = 64,12, H = 6,87, N = 10,68 %.

γ-Allyl-p-Aethoxylphenylhydantoïn, $N(C_3H_5)CON(C_6H_4OC_2H_5)CH_2CO = C_{14}H_{16}N_2O_3$.

Dasselbe wurde aus β-p-Aethoxylphenylhydantoïn, alkoholischer Kalilauge und Allyljodid dargestellt, wie das γ-Allyl-

β-Phenylhydantoïn. Die Reactionsmasse war nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt, aus dem die Verbindung durch Absaugen isolirt wurde. Aus 60procent. Alkohol krystallisirte der Körper in langen Nadeln, welche bei 127°—128° schmolzen. Dieselben waren unlöslich in kaltem Wasser und schwer löslich in Aether, aber leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform, Eisessig und Essigäther.

I. 0,1922 Grm. Substanz gaben 0,4564 Grm. CO_2 = 0,1245 Grm. C = 64,76 % C und 0,1038 Grm. H_2O = 0,01154 Grm. H = 6,00 % H.

II. 0,2022 Grm. Substanz gaben bei 21° und 756 Mm. Druck 19,5 Ccm. feuchten N = 0,02204 Grm. N = 10,89 % N.

Berechnet für die Formel $C_{14}H_{16}N_2O_3$:
C = 64,61, H = 6,15, N = 10,76 %.

γ-Cetyl-β-p-Aethoxylphenylhydantoïn,
$N(C_{16}H_{33})CON(C_6H_4OC_2H_5)CH_2CO = C_{27}H_{44}N_2O_3$.

Dasselbe wurde erhalten aus β-p-Aethoxylphenylhydantoïn, alkoholischer Kalilauge und Cetyljodid in geschlossenem Rohre unter Druck wie das γ-Cetyl-β-m-Tolylhydantoïn. Es bildete atlasglänzende, zarte Blättchen, die bei 100°—101° schmolzen und unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Essigäther waren.

I. 0,1718 Grm. Substanz gaben 0,4594 Grm. CO_2 = 0,1253 Grm. C = 72,97 % C und 0,1538 Grm. H_2O = 0,0171 Grm. H = 9,94 % H.

II. 0,3538 Grm. Substanz gaben bei 20° und 764 Mm. Druck 20 Ccm. feuchten N = 0,0230 Grm. N = 6,50 % N.

Berechnet für die Formel $C_{27}H_{44}N_2O_3$:
C = 72,97, H = 9,90, N = 6,30 %.

Ausser den vorhergehend beschriebenen Alkylderivaten der aromatischen β-Hydantoïne wurde von den Allylverbindungen derselben auch noch eine Anzahl von Bromderivaten dargestellt. Diese Allylverbindungen lagern sowohl Bromwasserstoff, wie Brom an, wodurch dann Mono- oder Dibrompropylhydantoïne entstehen. Die Anlagerung von Bromwasserstoff konnte indess nach verschiedenen fehlgeschlagenen Versuchen nur dadurch erreicht werden, dass die Substanzen mit einer Lösung von Bromwasserstoffgas in Eisessig unter Druck bei 90°—100° er-

hitzt wurden. Auf diese Weise gelang es dann leicht, die gewünschten Körper in gut krystallisirender Form zu erhalten.

Bei der Anlagerung von Brom, welche mit in Eisessig gelöstem Brom ausgeführt wurde, stellte es sich heraus, dass einige der Allylverbindungen nicht nur 2 Atome Brom anlagerten, sondern dass auch ein Wasserstoffatom des Benzolkernes durch Brom ersetzt werden konnte.

Dieses war der Fall bei dem γ-Allyl-β-Phenylhydantoïn, γ-Allyl-β-m-Tolylhydantoïn und γ-Allyl-β-p-Aethoxylphenylhydantoïn, nicht aber bei den γ-Allyl-β-p- und o-Tolylhydantoïnen.

Da bei einigen dieser Allylverbindungen ein Bromatom in den Kern eingetreten war, so musste voraussichtlich auch bei der Behandlung der entsprechenden, nicht alkylirten Hydantoïne mit Brom dasselbe der Fall sein.

Dieses war in der That so beim β-Phenylhydantoïn, β-m-Tolylhydantoïn und β-p-Aethoxylphenylhydantoïn, während β-o- und p-Tolylphenylhydantoïn unverändert blieben.

γ-Brompropyl-β-Phenylhydantoïn,

$$N(C_3H_5HBr)CON(C_6H_5)CH_2CO = C_{12}H_{13}N_2O_2Br.$$

Diese Verbindung wurde aus γ-Allyl-β-Phenylhydantoïn und überschüssigem Bromwasserstoff-Eisessig durch 8stündiges Erhitzen im geschlossenen Rohre im Wasserbade dargestellt. Beim Verdünnen des Reactionsproduktes mit Wasser trat reichliche Abscheidung eines krystallinischen Körpers auf. Derselbe wurde abgesogen, mit Wasser gewaschen und durch Umkrystallisiren aus 95procent. Alkohol in vielfach büschelförmig gruppirten Nadeln erhalten, die bei 158°—159° schmolzen, fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether waren, sich aber leichter in heissem Alkohol, Eisessig, Chloroform und Essigäther lösten.

0,2090 Grm. Substanz gaben 0,1322 Grm. AgBr = 0,0565 Grm. Br = 27,03 % Br.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{13}N_2O_2Br$ = 26,93 % Br.

γ-Brompropyl-β-p-Tolylhydantoïn,
$N(C_3H_5HBr)CON(C_7H_7)CH_2CO = C_{13}H_{15}N_2O_2Br$.

Dasselbe wurde dargestellt aus γ-Allyl-β-p-Tolylhydantoïn und Bromwasserstoff-Eisessig wie die entsprechende Phenylverbindung. Aus 95procent. Alkohol krystallisirte die Verbindung in Blättchen, die bei 149°—150° schmolzen, etwas in Wasser, leicht in warmem Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Essigäther löslich waren.

0,2137 Grm. Substanz gaben 0,1286 Grm. AgBr = 0,05472 Grm. Br = 25,61 % Br.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{15}N_2O_2Br$ = 25,72 % Br.

γ-Brompropyl-β-o-Tolylhydantoïn,
$N(C_3H_5HBr)CON(C_7H_7)CH_2CO = C_{13}H_{15}N_2O_2Br$.

Diese Verbindung wurde erhalten aus γ-Allyl-β-o-Tolylhydantoïn und Bromwasserstoff-Eisessig unter Druck. Beim Verdünnen der Reactionsmasse mit Wasser schied sich ein weicher, harzartiger Körper aus, der diese Beschaffenheit hartnäckig beibehielt. Er wurde deshalb wiederholt in Alkohol gelöst, mit Wasser gefällt und jedes Mal gut mit Wasser gewaschen, worauf derselbe nach einiger Zeit erstarrte. Jetzt war es möglich, denselben aus verdünntem Alkohol durch Impfen mittelst eines Theiles der erstarrten Masse in grossen, farblosen, spröden, büschelförmig gruppirten Prismen zu erhalten. Dieselben schmolzen bei 60°—61°, waren schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Essigäther löslich.

0,1888 Grm. Substanz gaben 0,1146 Grm. AgBr = 0,04876 Grm. Br = 25,82 % Br.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{15}N_2O_2Br$ = 25,72 % Br.

γ-Brompropyl-β-m-Tolylhydantoïn,
$N(C_3H_5HBr)CON(C_7H_7)CH_2CO = C_{13}H_{15}N_2O_2Br$.

Dasselbe wurde aus γ-Allyl-β-m-Tolylhydantoïn und Bromwasserstoff-Eisessig analog der Phenylverbindung erhalten. Aus 60procent. Alkohol krystallisirte dasselbe in farblosen, zarten

Blättchen, die bei 141°—142° schmolzen. Dieselben waren unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Essigäther.

0,1884 Grm. Substanz gaben 0,1142 Grm. AgBr = 0,0486 Grm. Br = 25,79 % Br.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{15}N_2O_2Br$ = 25,72 % Br.

γ-Brompropyl-β-p-Aethoxylphenylhydantoïn, $N(C_3H_5Br)CON(C_6H_4OC_2H_5)CH_2CO = C_{14}H_{17}O_2N_2Br$.

Diese Verbindung wurde dargestellt aus γ-Allyl-β-p-Aethoxylphenylhydantoïn und Bromwasserstoff-Eisessig. Da dieselbe in heissem Wasser leicht löslich war, wurde sie hieraus umkrystallisirt. Sie bildete feine Nadeln, die bei 167° – 168° schmolzen, schwer löslich waren in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Essigäther.

0,1494 Grm. Substanz gaben 0,0834 Grm. AgBr = 0,03548 Grm. Br = 23,74 % Br.

Berechnet für die Formel $C_{14}H_{17}N_2O_2Br$ = 23,46 % Br.

γ-Dibrompropyl-β-Phenylhydantoïn, $N(C_3H_5Br_2)CON(C_6H_5)CH_2CO = C_2H_{12}N_2O_2Br_2$.

Dasselbe wurde dargestellt aus γ-Allyl-β-Phenylhydantoïn und Brom. Während die Anlagerung von Bromwasserstoff an die vorstehend beschriebenen allylirten β-Hydantoïne nur unter Druck bei höherer Temperatur ausgeführt werden konnte, zeigte es sich, dass die Anlagerung von Brom, wenigstens bei den Allylverbindungen des β-Phenyl-, β-m-Tolyl- und β-p-Aethoxylphenylhydantoïns quantitativ nur bei ganz niedriger Temperatur möglich war, da im anderen Falle stets Brom in den Kern eintrat und zur Bildung eines Gemisches verschieden hoch bromirter Hydantoïne Veranlassung gab. Nur bei den entsprechenden p- und o-Tolylhydantoïnen konnte bei gewöhnlicher Temperatur bromirt werden.

Gleichfalls war es nöthig, zwecks genauer Dosirung der berechneten Brommenge zum Bromiren eine Lösung von Brom in Eisessig zu verwenden. Es wurde eine 20procent. Lösung

gewählt. Die Substanz wurde dann jedes Mal in so viel Eisessig gelöst, dass auch beim Abkühlen auf + 5° eine Ausscheidung nicht eintrat. Nach Hinzufügung der berechneten Menge kalter Brom-Eisessiglösung liess man bis zum Verschwinden der gelben Farbe stehen, brachte das bromirte Produkt durch Zusatz von Wasser zur Abscheidung, wusch reichlich mit kaltem Wasser und krystallisirte zweimal aus Alkohol um.

In dieser Weise wurde das Dibrompropyl-β-Phenylhydantoïn aus 70procent. Alkohol in Form farbloser Blättchen erhalten, die bei 127° schmolzen. Dieselben waren unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heissem Wasser, leicht löslich aber in warmem Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Essigäther.

0,1978 Grm. Substanz gaben 0,1974 Grm. AgBr = 0,084 Grm. Br = 42,46 % Br.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{12}N_2O_2Br_2$ = 42,55 % Br.

γ-Dibrompropyl-β-p-Tolylhydantoïn,
$N(C_3H_5Br_2)CON(C_7H_7)CH_2CO = C_{13}H_{14}N_2O_2Br_2$.

Diese Verbindung wurde erhalten aus γ-Allyl-β-p-Tolylhydantoïn und Brom-Eisessig wie das entsprechende Phenylhydantoïn. Eine Abkühlung der Lösung war hierbei nicht nöthig. Aus 70procent. Alkohol krystallisirte das bromirte Hydantoïn in schönen Blättchen, die bei 124° schmolzen. Dieselben waren schwer löslich in Wasser, aber leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Essigäther.

0,2210 Grm. Substanz gaben 2138 Grm. AgBr = 0,09098 Grm. Br = 41,16 % Br.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{14}N_2O_2Br_2$ = 41,02 % Br.

γ-Dibrompropyl-β-o-Tolylhydantoïn,
$N(C_3H_5Br_2)CON(C_7H_7)CH_2CO = C_{13}H_{14}N_2O_2Br_2$.

Dasselbe wurde dargestellt aus γ-Allyl-β-o-Tolylhydantoïn und Brom, in Eisessig gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Verdünnen des Reactionsproduktes mit Wasser schied sich ein salbenartiger Körper aus, der auch nach längerer Zeit

nicht fest wurde. Erst nachdem derselbe in wenig 95procent. Alkohol gelöst worden war, trat beim Rühren der auf Eis abgekühlten Lösung die Bildung derber, warzenförmiger Krystalle auf, die bei 104°—105° schmolzen. Dieselben waren unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heissem Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Essigäther.

0,1808 Grm. Substanz gaben 0,1740 Grm. AgBr = 0,07404 Grm. Br = 40,89 % Br.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{14}N_2O_2Br_2$ = 41,02 % Br.

γ-Dibrompropyl-β-m-Tolylhydantoïn, $N(C_3H_5Br_2)CON(C_7H_7)CH_2CO = C_{13}H_{14}N_2O_2Br_2$.

Dieser Körper wurde erhalten aus γ-Allyl-β-m-Tolylhydantoïn und Brom wie das γ-Dibrompropyl-β-Phenylhydantoïn. Beim Verdünnen der Reactionsmasse mit Wasser trat, wie bei der vorhergehenden Verbindung, Fällung einer gelblichen, harzartigen Masse ein, die erst nach wiederholtem Lösen in Alkohol und Abscheidung durch Wasser in feste Form gebracht werden konnte. Durch Impfen der mit Wasser verdünnten, milchig getrübten, alkoholischen Lösung mit einem Theile des festen Körpers gelang es dann, die Verbindung in Form feiner, verfilzter Nadeln zu erhalten, die bei 77°—78° schmolzen. Dieselben waren schwer löslich in Wasser, leicht dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Essigäther löslich.

0,1662 Grm. Substanz gaben 0,1607 Grm. AgBr = 0,06838 Grm. Br = 41,14 % Br.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{14}N_2O_2Br_2$ = 41,02 % Br.

γ-Dibrompropyl-β-p-Aethoxylphenylhydantoïn, $N(C_3H_5Br_2)CON(C_6H_4OC_2H_5)CH_2CO = C_{14}H_{16}N_2O_3Br_2$.

Dasselbe wurde dargestellt aus γ-Allyl-β-p-Aethoxylphenylhydantoïn und Brom analog dem entsprechenden Phenylhydantoïn. Die Verbindung schied sich auf Zusatz von Wasser sofort in fester Form aus und krystallisirte aus 70procent. Alkohol in zarten Nadeln, die bei 129°—130° schmolzen. Dieselben waren schwer in Wasser, leicht dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Essigäther löslich.

0,2056 Grm. Substanz gaben 0,1844 Grm. AgBr = 0,07846 Grm. Br = 38,16 % Br.

Berechnet für die Formel $C_{14}H_{16}N_2O_3Br_2$ = 38,09 % Br.

Die nachfolgenden bromirten Hydantoïne konnten sämmtlich dargestellt werden durch Behandlung der in Eisessig gelösten Ausgangssubstanz mit überschüssigem Brom ohne besondere Vorsichtsmaassregeln.

γ-Dibrompropyl-β-Bromphenylhydantoïn, $N(C_3H_5Br_2)CON(C_6H_4Br)CH_2CO = C_{12}H_{11}N_2O_2Br_3$.

Dasselbe wurde erhalten aus γ-Allyl-β-Phenylhydantoïn mit überschüssigem Brom in Eisessig. Die mit Wasser ausgefällte Verbindung schied sich harzig ab, erstarrte aber nach einiger Zeit und konnte dann aus heissem Alkohol, in dem sie schwer löslich war, umkrystallisirt werden. Das γ-Dibrompropyl-β-Bromphenylhydantoïn besteht aus sehr feinen Nadeln, die bei 153°—154° schmelzen, und unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether sind, sich aber leicht in Chloroform, Eisessig und Essigäther lösen.

0,1968 Grm. Substanz gaben 0,2436 Grm. AgBr = 0,10365 Grm. Br = 52,66 % Br.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{11}N_2O_2Br_3$ = 52,74 % Br.

γ-Dibrompropyl-β-Brom-m-Tolylhydantoïn, $N(C_3H_5Br_2)CON(C_7H_6Br)CH_2CO = C_{13}H_{13}N_2O_2Br_3$.

Diese Verbindung wurde dargestellt aus γ-Allyl-β-m-Tolylhydantoïn und Brom analog der vorhergehenden. Aus 95proc. Alkohol umkrystallisirt, bildete dieselbe feine, farblose Nadeln, die bei 117° schmolzen. Dieselben waren unlöslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol, Eisessig, sowie in Aether, Chloroform und Essigäther.

0,2333 Grm. Substanz gaben 0,2796 Grm. AgBr = 0,1190 Grm. Br = 50,99 % Br.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{13}N_2O_2Br_3$ = 51,17 % Br.

γ-Dibrompropyl-β-Brom-p-Aethoxylphenylhydantoïn,
$N(C_3H_5Br_2)CON(C_6H_3BrOC_2H_5)CH_2CO = C_{14}H_{15}N_2O_3Br_3$.

Dasselbe wurde erhalten aus γ-Allyl-β-p-Aethoxylphenylhydantoïn und überschüssigem Brom. Die Verbindung schied sich aus der Reactionsmasse auf Zusatz von Wasser harzartig ab, erstarrte dann aber bald, so dass sie leicht aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden konnte. Sie bestand aus sehr feinen, verfilzten Nadeln, die bei 155°—156° schmolzen. Dieselben waren unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Chloroform, Eisessig und Essigäther.

0,1922 Grm. Substanz gaben 0,2158 Grm. AgBr = 0,09183 Grm. Br = 47,77 % Br.

Berechnet für die Formel $C_{14}H_{15}N_2O_3Br_3$ = 48,09 % Br.

β-p-Bromphenylhydantoïn,
$NHCON(C_6H_4Br)CH_2CO = C_9H_7N_2O_2Br$.

Diese Verbindung wurde dargestellt aus β-Phenylhydantoïn durch Erhitzen seiner Lösung in Eisessig mit überschüssigem Brom im Wasserbade. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt. Es trat eine reichliche Ausscheidung ein, die durch Absaugen isolirt und zweimal aus 70procent. Alkohol umkrystallisirt, glänzende lange Nadeln lieferte, die bei 233°—234° schmolzen. Dieselben waren unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Essigäther, leicht löslich in Eisessig.

0,1988 Grm. Substanz gaben 0,1470 Grm. AgBr = 0,06255 Grm. Br = 31,46 % Br.

Berechnet für die Formel $C_9H_7N_2O_2Br$ = 31,36 % Br.

Es war von Interesse, die Stellung des bei der Bromirung des β-Phenylhydantoïns in den Kern eingetretenen Bromatoms festzustellen, was leicht dadurch möglich war, dass man auf Chloracetylurethan ein bromirtes Anilin einwirken liess. Hierbei zeigte sich, dass dasselbe Bromphenylhydantoïn, welches aus β-Phenylhydantoïn und Brom erhalten wurde, auch durch Einwirkung von p-Bromanilin auf Chloracetylurethan entstand. Beide Verbindungen zeigten völlig gleiches Verhalten in den

Löslichkeitsverhältnissen und in der Krystallform. Der Schmelzpunkt beider lag bei 233°—234°; denselben Schmelzpunkt zeigte ein Gemisch der beiden Körper, und die Analyse ergab den gleichen Bromgehalt, nämlich:

aus β-Phenylhydantoïn und Brom	31,46 % Br
aus p-Bromanilin und Chloracetylurethan . .	31,31 % Br
statt berechnet	31,36 % Br.

Die Darstellung dieser Verbindung aus p-Bromanilin und Chloracetylurethan geschah nach der eingangs erwähnten Methode von Beckurts und Frerichs in folgender Weise: 2 Grm. Chloracetylurethan und 4,5 Grm. p-Bromanilin wurden in etwas Alkohol gelöst und einen halben Tag lang im Wasserbade erhitzt. Der entstandene braune Kuchen wurde zerrieben und mit warmem, verdünnten Alkohol ausgezogen, wobei ein weisser Rückstand blieb. Dieser Rückstand lieferte dann, zweimal aus 95procent. kochendem Alkohol umkrystallisirt, sehr schöne Nadeln, die bei 233°—234° schmolzen.

0,2280 Grm. Substanz gaben 0,1678 Grm. AgBr = 0,0714 Grm. Br = 31,31 % Br.

Berechnet für die Formel $C_9H_7N_2O_2Br$ = 31,36 % Br.

β-Brom-m-Tolylhydantoïn,

$$NHCON(C_7H_6Br)CH_2CO = C_{10}H_9N_2O_2Br.$$

Dasselbe wurde aus β-m-Tolylhydantoïn und Brom erhalten, wie das β-p-Bromphenylhydantoïn. Es krystallisirte aus 95 procent. Alkohol in schönen Nadeln, die bei 221°—222° schmolzen. Dieselben waren unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Essigäther, aber leicht löslich in Eisessig.

0,1856 Grm. Substanz gaben 0,1306 Grm. AgBr = 0,05557 Grm. Br = 29,94 % Br.

Berechnet für die Formel $C_{10}H_9N_2O_2Br$ = 29,74 % Br.

β-Brom-p-Aethoxylphenylhydantoïn,

$$NHCON(C_6H_3Br.O.C_2H_5)CH_2CO = C_{11}H_{11}N_2O_3Br.$$

Diese Verbindung wurde erhalten aus β-p-Aethoxylphenylhydantoïn und Brom, wie das entsprechende bromirte Phenylhydantoïn. Aus Wasser krystallisirt dieselbe in feinen wolligen

Nadeln, die bei 230° schmolzen. Dieselben waren unlöslich in kaltem Wasser, löslich in viel heissem Wasser, Alkohol, Chloroform, Eisessig und Essigäther.

0,2054 Grm. Substanz gaben 0,1290 Grm. AgBr = 0,0549 Grm. Br = 26,72 % Br.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{11}N_2O_3Br$ = 26,75 % Br.

Die Frage der Stellung des in diese beiden Verbindungen eingetretenen Bromatomes wurde nicht weiter entschieden.

Nachstehend sollen noch einige weitere aromatische β-Hydantoïne beschrieben werden, sowie die bei deren Darstellung auftretenden aromatischen Glycinylurethane, soweit dieselben nach der Methode von Beckurts und Frerichs durch Einwirkung verschiedener primärer Amine auf Chloracetylurethane erhalten werden konnten.

An primären Aminen wurden gewählt: m-Xylidin, Pseudocumidin, p- und o-Anisidin, o-, p- und m-Chloranilin.

Wie eingangs erwähnt, geht der Bildung der Hydantoïne zunächst diejenige der zugehörigen Glycinylurethane voraus. Durch Abspaltung von Alkohol lagern diese sich im weiteren Verlaufe der Reaction in Hydantoïne um. Während nun die Abspaltung von Alkohol bei der Darstellung einer Anzahl der nachstehend beschriebenen Verbindungen, z. B. dem β-p-Methoxylphenylhydantoïn, β-p-Chlorphenylhydantoïn und β-m-Chlorphenylhydantoïn keinerlei Schwierigkeiten begegnete, und bereits aus den Zwischenprodukten durch kürzeres oder längeres Erhitzen im Wasserbade erfolgte, in welchen Fällen dann aber die Isolirung der Glycinylurethane nicht immer gelang, so setzten andere Urethane ihrer Ueberführung in die ihnen entsprechenden Hydantoïne grösseren Widerstand entgegen, so dass auch die Anwendung höherer Temperatur oder vorsichtige Behandlung mit Alkalien nicht immer zum Ziele führten. Hier gestaltete sich dann aber die Isolirung der Urethane meistens einfach, wie dieses der Fall war bei der Darstellung des β-m-Xylylhydantoïns, des β-Pseudocumylhydantoïns, des o-Methoxylphenylglycinylurethans, sowie des o-Chlorphenylglycinylurethans. Die beiden letzteren Urethane liessen sich, trotz aller Versuche, nicht in die zugehörigen Hydantoïne über-

führen. Es zeigt sich also, dass die Derivate der o-substituirten Amine schwer oder gar nicht in Hydantoïne überzuführen waren; so erforderte auch die Darstellung des als Ausgangsmaterial verwendeten o-Tolylhydantoïns erheblich höhere Temperatur, wie die der entsprechenden p- und m-Verbindung.

---

m-Xylylglycinylurethan,
$CH_2(NHC_8H_9)CONHCOOC_2H_5 = C_{13}H_{18}N_2O_3$.

Dasselbe wurde erhalten aus 5 Grm. Chloracetylurethan und 7,5 Grm. m-Xylidin durch Auflösen in 75 Ccm. Alkohol und etwa 8stündiges Erhitzen am Rückflusskühler im Wasserbade. Nach dieser Zeit wurde die Flüssigkeit etwas eingeengt und mit Wasser verdünnt. Es trat reichliche Abscheidung eines Körpers auf, der aus 40procent. Alkohol umkrystallisirt in farblosen, langen, weichen Nadeln erhalten wurde. Dieselben schmolzen bei 123°—124°, waren unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Essigäther.

I. 0,2181 Grm. Substanz gaben 0,5022 Grm. CO_2 = 0,1369 Grm. C = 62,79 % C und 0,1394 Grm. H_2O = 0,01548 Grm. H = 7,10 % H.

II. 0,2030 Grm. Substanz gaben bei 21° und 755 Mm. Druck 20,25 Ccm. feuchten N = 0,0228 Grm. N = 11,22 % N.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{18}N_2O_3$:
C = 62,40, H = 7,20, N = 11,20 %.

β-m-Xylylhydantoïn,
$NHCON(C_8H_9)CH_2CO = C_{11}H_{12}N_2O_2$.

Diese Verbindung war nach verschiedenen Versuchen vortheilhaft nur aus dem erst rein isolirten Xylylglycinylurethan zu erhalten, und zwar musste dasselbe in einem Reagensglase über freier Flamme vorsichtig so lange erhitzt werden, bis nach eingetretenem Schmelzen und Aufschäumen die Masse beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Die Reactionsmasse wurde dann mit wenig Wasser ausgekocht. Beim Erkalten der wässrigen Lösung krystallisirte ein grünlich gefärbter Körper aus, der unter Zusatz von Kohle nochmals aus Wasser umkrystallisirt, in farblosen Nadeln gewonnen wurde, die bei

146°—147° schmolzen. Dieselben waren leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Essigäther.

0,1320 Grm. Substanz gaben 0,3142 Grm. CO_2 = 0,0857 Grm. C = 64,91 % C und 0,0710 Grm. H_2O = 0,0079 Grm. H = 5,97 % H.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{12}N_2O_3$:
C = 64,70, H = 5,88, N = 13,72 %.

Pseudocumylglycinylurethan,
$CH_2(NHC_6H_2(CH_3)_3)CONHCOOC_2H_5 = C_{14}H_{20}N_2O_3$.

Um diese Verbindung zu erhalten, wurden 5 Grm. Chloracetylurethan und 8,1 Grm. Pseudocumidin unter Zusatz von etwas Alkohol im Wasserbade einen Tag lang erhitzt, der entstandene Kuchen mit Alkohol aufgeweicht, abgesogen und zweimal aus 60procent. Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung bildete lange, seidenweiche Nadeln, die bei 154°—155° schmolzen. Dieselben waren unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heissem Wasser, Aether, Alkohol, Chloroform, Eisessig und Essigäther.

I. 0,1944 Grm. Substanz gaben 0,4512 Grm. CO_2 = 0,1230 Grm. C = 63,29 % C und 0,1324 Grm. H_2O = 0,0148 Grm. H = 7,63 % H.

II. 0,2390 Grm. Substanz gaben bei 19° und 756 Mm. Druck 22,5 Ccm. feuchten N = 0,02567 Grm. N = 10,74 % N.

Berechnet für die Formel $C_{14}H_{20}N_2O_3$:
C = 63,63, H = 7,57, N = 10,60 %.

β-Pseudocumylhydantoïn,
$NHCON(C_6H_2(CH_3)_3)CH_2CO = C_{12}H_{14}N_2O_2$.

Gleichwie das β-Xylylhydantoïn konnte auch dieses Hydantoïn nur aus dem vorher rein isolirten Pseudocumylglycinylurethan dargestellt werden durch vorsichtiges Schmelzen desselben, bis unter Aufschäumen und Entweichen von Aethylalkohol Reaction eintrat. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus 95procent. Alkohol wurde dann die Verbindung in zarten, farblosen Blättchen erhalten, die bei 190°—191° schmolzen. Dieselben waren unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht löslich in heissem Alkohol, Chloroform, Eisessig und Essigäther.

I. 0,1956 Grm. Substanz gaben 0,4736 Grm. CO_2 = 0,1292 Grm. C = 66,03 % C und 0,1136 Grm. H_2O = 0,0126 Grm. H = 6,45 % H.

II. 0,1536 Grm. Substanz gaben bei 21° und 756 Mm. Druck 17,5 Ccm. feuchten N = 0,01977 Grm. N = 12,87 % N.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{14}N_2O_3$:
C = 66,05, H = 6,42, N = 12,85 %.

o-Methoxylphenylglycinylurethan,
$CH_2(NHC_6H_4OCH_3)CONHCOOC_2H_5 = C_{12}H_{16}N_2O_4$.

5 Grm. Chloracetylurethan und 7,5 Grm. o-Anisidin wurden in 500 Ccm. Alkohol gelöst und einige Stunden lang am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. Die Reactionsmasse zeigte, nachdem sie erkaltet war, reichliche Krystallisation. Die Krystalle wurden abgesogen, mit verdünntem Alkohol gewaschen und aus 40procent. Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Die Verbindung bildete büschelförmig gruppirte Nadeln, die unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether, aber leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Essigäther waren. Dieselben schmolzen bei 134° bis 135°.

I. 0,2064 Grm. Substanz gaben 0,4322 Grm. CO_2 = 0,1179 Grm. C = 57,10 % C und 0,1188 Grm. H_2O = 0,0132 Grm. H = 6,39 % H.

II. 0,2006 Grm. Substanz gaben bei 23° und 750 Mm. Druck 20,25 Ccm. feuchten N = 0,02247 Grm. N = 11,20 % N.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{16}N_2O_4$:
C = 57,14, H = 6,34, N = 11,11 %.

o-Chlorphenylglycinylurethan,
$CH_2(NHC_6H_4Cl)CONHCOOC_2H_5 = C_{11}H_{13}N_2O_3Cl$.

3,3 Grm. Chloracetylurethan und 5,09 Grm. o-Chloranilin wurden unter Zusatz von etwas Alkohol im Wasserbade einen Tag lang erhitzt. Nachdem dann die Reactionsmasse in etwas Alkohol aufgeweicht worden war, wurde der Krystallbrei abgesogen, mit verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so lange Nadeln erhalten, die bei 115° schmolzen. Dieselben waren unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Essigäther.

I. 0,2064 Grm. Substanz gaben 0,1152 Grm. AgCl = 0,0284 Grm. Cl = 13,77 % Cl.

II. 0,2062 Grm. Substanz gaben bei 18° und 760 Mm. Druck 20 Ccm. feuchten N = 0,02306 Grm. N = 11,18 % N.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{13}N_2O_3Cl$:
N = 10,92, Cl = 13,80 %.

β-p-Methoxylphenylhydantoïn,
$NHCON(C_6H_4OCH_3)CH_2CO = C_{10}H_{10}N_2O_3$.

5 Grm. Chloracetylurethan und 7,5 Grm. p-Anisidin wurden mit 50 Ccm. 50procent. Alkohol eine Stunde lang am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich aus der Reactionsmasse blättrige Krystalle ausgeschieden, die gesammelt und unter Zusatz von etwas Thierkohle aus 50procent. Alkohol umkrystallisirt wurden. Dieselben schmolzen bei 196°—197°, waren unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether, Chloroform und Essigäther, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig.

I. 0,2058 Grm. Substanz gaben 0,4392 Grm. CO_2 = 0,1198 Grm. C = 58,20 % C und 0,090 Grm. H_2O = 0,010 Grm. H = 4,85 % H.

II. 0,1558 Grm. Substanz gaben bei 26° und 750 Mm. Druck 19,25 Ccm. feuchten N = 0,02097 Grm. N = 13,46 % N.

Berechnet für die Formel $C_{10}H_{10}N_2O_3$:
C = 58,25, H = 4,85, N = 13,59 %.

β-p-Chlorphenylhydantoïn,
$NHCON(C_6H_4Cl)CH_2CO = C_9H_7N_2O_2Cl$.

3,3 Grm. Chloracetylurethan und 5,09 Grm. p-Chloranilin wurden unter Zusatz von etwas Alkohol einen Tag lang im Wasserbade erhitzt. Der sich hierbei bildende Krystallkuchen wurde mit etwas Alkohol aufgeweicht, abgesogen, gewaschen und aus 45procent. Alkohol umkrystallisirt. Der Körper wurde hierbei in langen Nadeln erhalten, die bei 230° schmolzen. Dieselben waren unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether, Chloroform und Essigäther, aber leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig.

0,2064 Grm. Substanz gaben 0,1390 Grm. AgCl = 0,0343 Grm. Cl = 16,62 % Cl.

Berechnet für die Formel $C_9H_7N_2O_2Cl$: Cl = 16,82 %.

β-m-Chlorphenylhydantoïn,

$NHCON(C_6H_4Cl)CH_2CO = C_9H_7N_2O_2Cl$.

Dasselbe wurde aus Chloracetylurethan und m-Chloranilin erhalten wie β-p-Chlorphenylhydantoïn. Es krystallisirte aus 60procent. Alkohol in verfilzten Nadeln, die bei 166°—167° schmolzen. Dieselben waren unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether und Chloroform, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Eisessig und Essigäther.

0,2098 Grm. Substanz gaben 0,1434 Grm. AgCl = 0,0354 Grm. Cl = 16,86 % Cl.

Berechnet für die Formel $C_9H_7N_2O_2Cl$: Cl = 16,82 %.

III. Zur quantitativen Bestimmung des Tellurs;

von

G. Frerichs.

In der Litteratur findet sich vielfach die Angabe, dass Tellurdioxyd und tellurige Säure durch Schwefeldioxyd zu metallischem Tellur reducirt werden, wodurch eine quantitative Bestimmung des Tellurs ermöglicht wird. Diese Litteraturangaben sind nur bedingt richtig. Lässt man nämlich auf eine Lösung von telluriger Säure, welche ausserdem nur Schwefelsäure enthält, SO_2 einwirken, so tritt auch beim Erhitzen keine Reduction ein. Eine geringe Reduction findet statt, wenn die Lösung wenig Salzsäure enthält und vollständig wird die Reduction erst, wenn die Lösung der tellurigen Säure mindestens mit der Hälfte bis der gleichen Menge concentrirter Salzsäure versetzt wird, aber auch dann ist noch mehrstündiges Erhitzen unter Einleiten von SO_2 erforderlich. Da die quantitative Bestimmung des Tellurs auf diese Weise eine umständliche Operation ist, versuchte ich einen anderen Weg einzuschlagen, indem ich die tellurige Säure durch Jodwasserstoff zu reduciren versuchte, wie von A. Peirce[1]) für die

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. 12, 409.

Reduction der selenigen Säure vorgeschlagen wurde. Diese Versuche schlugen aber vollständig fehl, was eigentlich auch nicht zu verwundern ist, da sich umgekehrt Tellur in Jodwasserstoff zu Tellurtetrajodid auflöst. Eine ganz eigenthümliche Erscheinung trat nun ein, als zu der jodkaliumhaltigen Lösung wässrige schweflige Säure und umgekehrt zu der schweflige Säure enthaltenden Lösung Jodkalium hinzugefügt wurde. Das gesammte Tellur schied sich schon bei gewöhnlicher Temperatur momentan als schwarzer flockiger Niederschlag ab und es gelang durch die gleichzeitige Anwendung von schwefliger Säure und Jodkalium leicht, das Tellur quantitativ zu bestimmen. Um das ausgeschiedene Tellur leichter abfiltriren und auswaschen zu können, erwies es sich als vortheilhaft, die Fällung in der Siedehitze vorzunehmen, obgleich sie bei gewöhnlicher Temperatur auch qantitativ verläuft. Das ausgeschiedene Tellur wurde auf einem gewogenen Filter gesammelt, erst mit schweflige Säure enthaltendem Wasser, dann mit Alkohol und Aether ausgewaschen und bei 100°—105° getrocknet. Die auf diese Weise mit reinem Tellurdioxyd ausgeführten Tellurbestimmungen ergaben folgende Resultate

I. 0,2050 Grm. Substanz gaben 0,1644 Grm. Tellur = 80,19 %
II. 0,3116 Grm. Substanz gaben 0,2494 Grm. Tellur = 80,03 %
III. 0,3212 Grm. Substanz gaben 0,2578 Grm. Tellur = 80,23 %.

Tellurdioxyd, TeO_2, enthält 80,00 % Tellur, (abgerundete Atomgewichte O = 16, Te = 128).

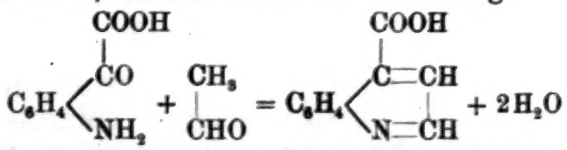
Aehnlich wie Jodwasserstoff wirkt auch Bromwasserstoff bei gleichzeitiger Anwendung von schwefliger Säure auf eine Lösung von Tellurdioxyd ein. Auch hier wird eine viel energischere Reduction erzielt wie bei Gegenwart von Chlorwasserstoff, aber doch nicht in so auffallender Weise wie bei Gegenwart von Jodwasserstoff bezw. Jodkalium. Die Menge des Jodkaliums braucht bei der Bestimmung nur sehr gering bemessen zu werden. Es genügt, wenn man eine mit Hilfe von Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure hergestellte Lösung von etwa 0,3 Grm. Tellurdioxyd in 100 Ccm. Wasser mit 1—2 Grm. Jodkalium versetzt und nach dem Erhitzen etwa 50 Ccm. wässriger schwefliger Säure hinzufügt.

Ueber Condensationen der Isatinsäure zu Cinchoninsäure und ihren Derivaten;

von

W. Pfitzinger.

Vor einigen Jahren[1]) theilte ich ein einfaches Verfahren zur Gewinnung von Abkömmlingen der Cinchoninsäure aus Isatinsäure mit. Es hatte mir damals nicht gelingen wollen, jene Säure selbst, welche nach der Gleichung:



hätte entstehen müssen, zu erhalten. Dieses hatte seinen Grund in der grossen Empfindlichkeit des Acetaldehyds gegen starke Alkalilauge, deren Verwendung zum Gelingen der Reaction unbedingt nothwendig gewesen wäre.

Wie ich jetzt gefunden habe, erfolgt die Synthese der Cinchoninsäure äusserst leicht, wenn man den Acetaldehyd durch sein Oxim ersetzt.

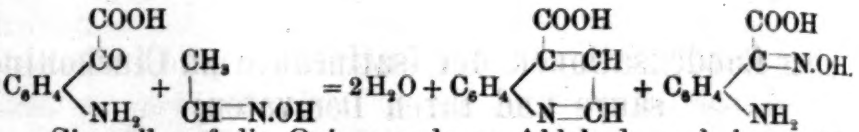
Beim Erwärmen einer Lösung von Isatin in 40procent Kalilauge mit überschüssigem Acetaldoxim auf dem Wasserbade scheiden sich nach und nach kleine Nadeln aus, welche die Flüssigkeit nach mehreren Stunden in einen dicken Brei verwandeln. Dieser wird nach dem Abkühlen scharf über Glaswolle abgesaugt, und der Rückstand zunächst mit wenig 40procent. Kalilauge, darauf mit eiskaltem, absolutem Alkohol in kleinen Portionen so lange ausgewaschen, bis das ablaufende Filtrat nicht mehr alkalisch reagirt. Die hinterbleibende Masse stellt das fast reine Kaliumsalz der Cinchoninsäure dar, aus welchem diese selbst in der üblichen Weise durch Mineralsäuren abgeschieden werden kann. Sie bildet so die bekannten Nadeln vom Schmelzp. 251°, liefert ein in Alkohol leicht lösliches Natriumsalz und lässt sich aus dessen wässrigen Lösungen durch Kupfersulfat in Form ihres charakteristischen, veilchenblauen Kupfersalzes fällen.

In den von dem cinchoninsauren Kalium ablaufenden, alkalischen Mutterlaugen findet sich das Oxim der Isatinsäure, welches nach dem Verdünnen der Lösungen mit Wasser, Ansäuern mit Salzsäure, Aufkochen und schliesslichem Abkühlen als Isatoxim in langen, gelben Nadeln gewonnen werden kann.

Die in Frage kommende Reaction verläuft demnach im Sinne der Gleichung:

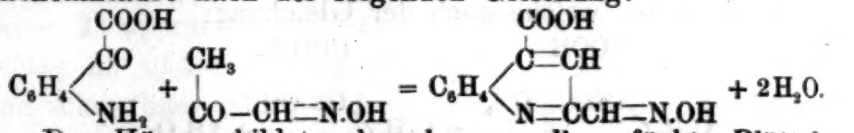
---

[1]) Dies. Journ. [2] 56, 283.



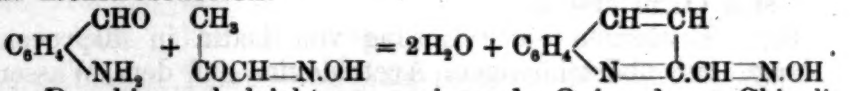
Sie soll auf die Oxime anderer Aldehyde und deren Abkömmlinge übertragen werden.

Lässt man eine stark alkalische Lösung von Isatinsäure, welche mit Isonitrosoaceton versetzt ist, bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so bildet sich das Oxim der α-Aldehydocinchoninsäure nach der folgenden Gleichung:



Der Körper bildet schwach graugelb gefärbte Blättchen vom Schmelzp. 251°. Er liefert mit Essigsäureanhydrid erhitzt ein Acetylderivat, welches bei 195° schmilzt und dabei in Essigsäure und α-Cyancinchoninsäure zerfällt. Diese krystallisirt in langen Nadeln, schmilzt bei 226° und lässt sich durch Verseifen leicht in die α-γ-Chinolindicarbonsäure überführen.

Wie die Isatinsäure reagirt auch der o-Amidobenzaldehyd mit Isonitrosoaceton:



Das hiernach leicht zu gewinnende Oxim des α-Chinolinaldehyds krystallisirt in feinen, weissen Nadeln. Sein Schmelzpunkt liegt bei 189°. Mit Hilfe von Essigsäureanhydrid lässt es sich leicht acetyliren und weiterhin in das bei 93° schmelzende α-Cyanchinolin überführen.

Die angedeuteten Reactionen werden im Laboratorium des Instituts weiter verfolgt, die entstehenden Oxime insbesondere auf ihre Spaltbarkeit in Aldehyde, und die Cyanverbindungen auf ihre Reducirbarkeit zu Amidoverbindungen der Chinolinreihe untersucht.

Die Isatinsäure und der o-Amidobenzaldehyd sollen durch ähnliche o-Amidocarbonylverbindungen, das Isonitrosoaceton durch verwandte Isonitrosoverbindungen von Ketonen, Ketonsäuren u. dergl. ersetzt werden.

Bemerken möchte ich noch, dass ich auch die Bearbeitung der a. a. O. kurz beschriebenen Condensationsprodukte der Isatinsäure mit Methyläthylketon und Acetessigester wieder aufgenommen und substituirte Isatine, welche nach einem in der Technik benutzten Verfahren leicht zu erhalten sind, so beispielsweise das p-Methoxyisatin, mit in den Kreis der Untersuchung gezogen habe.

Ausführliche Mittheilungen werden später folgen.

Berlin, Technolog. Institut der Universität, im Juli 1902.

Mittheilungen aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LIII. Prüfung farbloser organischer Verbindungen auf Lichtempfindlichkeit;

von

Joh. Pinnow.

Die Behauptung W. N. Hartley's[1]), dass alle organischen Farbstoffe endothermische Verbindungen sind, eine Auffassung, der auch Berthelot in seiner klassischen Studie über die photochemische Zersetzung der Salpetersäure huldigt, dürfte noch heute zutreffen. Wir hätten dann nicht einen einzigen wahrhaft lichtechten Farbstoff aufzuweisen, nur der Grad der Veränderlichkeit wäre verschieden und liesse sich durch Zusätze (Kupfern, Chromiren) herabmindern. Um die Grösse der Lichtempfindlichkeit zu ermitteln und den Einfluss der Beizen und des Farbstoffträgers (Baumwolle, Wolle, Seide), zumal um einen etwaigen Fortschritt in der Farbentechnik festzustellen, werden die gefärbten Stoffproben, zur Hälfte verdeckt, neben einander den Sonnenstrahlen und den Witterungseinflüssen ausgesetzt. Die Grenzen der Lichtbeständigkeit bezw. -Unechtheit zeigen Alizarinroth und Methylviolett an.[2]) Das Urtheil wird durch die lange Versuchsdauer, den Wechsel der Lichtstärke, welche sich nur mittelst solcher Testobjecte wie die genannten schätzen lässt, und den schwankenden Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre ausserordentlich erschwert. Das Versuchsergebniss wird nach J. Joffre[3]) beeinflusst von der Menge des aufgenommenen Farbstoffs, also auch von seiner Affinität zur Faser: er zeigt sich um so widerstandsfähiger, je dunkler mit ihm gefärbt, man könnte sagen, je concentrirter er ist. Die Hauptfragen endlich, weshalb der eine Farbstoff empfindlicher ist als der andere, wie sich ohne fremde Zusätze

[1]) Proc. Chem. Soc. **1892**, S. 188.

[2]) Weigel's Färberei-Musterzeitung **37**, 321, 828; Vogel, Handbuch d. Photographie 1890, I, 59.

[3]) Bull. **49**, 860.

seine Beständigkeit steigern lässt und welche Reactionen, denen man durch Aenderungen im Bau des Farbstoffmoleküls begegnen könnte, das Licht auslöst, diese für das systematische Bekämpfen der photochemischen Zersetzung wichtigen Fragen lassen sich in der beschriebenen Weise nicht beantworten.

Aus den umfangreichen Arbeiten von G. D. Liveing[1]) und J. Dewar, W. N. Hartley und J. J. Dobbie[2]), W. Spring[3]), J. J. Soret und A. A. Rilliet[4]) wissen wir, dass auch sogenannte farblose Substanzen, in genügend langer Schicht untersucht, wohl erkennbar Licht absorbiren und je nach ihrem Aufbau einzelne Farben nur abschwächen[5]) oder deutlich begrenzte Absorptionsstreifen geben, deren Zahl und Lage für den molekularen Bau der Substanzen charakteristisch ist[6]) und mit der Einführung bestimmter Gruppen wechselt.[7]) Den gleichen Zusammenhang zwischen Lichtabsorption und Constitution haben an Farbstoffen J. H. Stebbins[8]), G. Krüss[9]), H. W. Vogel[10]), C. Gräbe[11]), C. Camichel und P. Bayrac[12]), A. Liebmann[13]) und P. Lemoult[14]) festgestellt. Die Forschungen dieser Autoren lassen die Lichtabsorption der Farbstoffe aus der Absorption der in ihnen vereinigten Gruppen construirt erscheinen. Nach W. N. Hartley[15])

[1]) Roy. Soc. **35**, 71 (1883.)

[2]) Chem. Soc. Journ. **53**, 641 (1888) und Proc. Chem. Soc. **16**, 14 (1900).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Ch. **12**, 253 (1896).

[4]) Compt. rend. **110**, 137 (1890).

[5]) W. N. Hartley, J. J. Dobbie, Proc. Chem. Soc. **1897/1898**, Nr. 189, S. 40.

[6]) Dieselben Proc. Chem. Soc. **15**, 47 (1899); **16**, 129 (1900); J. Chem. Soc. **73**, 695 (1899); dieselben und P. H. Paliatras, Proc. Chem. Soc. **16**, 130 (1900).

[7]) W. Spring, Arch. Sc. phys. Genève [4] **3**, 437 (1897); Rec. trav. chim. **16**, 1 (1897).

[8]) Journ. Amer. Chem. Soc. **6**, 117 u. 149 (1882).

[9]) Ber. **16**, 2051 (1883); **18**, 1427 (1885); **22**, 2065 (1889); Ztschr. physik. Chem. **2**, 312 (1888).

[10]) Ber. d. Berl. Akad. **34**, 715 (1887); Apotheker-Ztg. **12**, 237 (1897).

[11]) Ztschr. physik. Chem. **10**, 673 (1886).

[12]) Compt. rend. **122**, 190 (1896); **132**, 485 (1901).

[13]) Chem. Ztg. **22**, 35 (1898).

[14]) Compt. rend. **131**, 839 (1900); **132**, 14 (1901).

[15]) Journ. Chem. Soc. **51**, 152 (1887).

absorbiren Chromogene Licht im unsichtbaren Theile des Spectrums, Chromophore verzögern beim Eintritt in das Molekül des Chromogens dessen Schwingungen, so dass Absorption im sichtbaren Theile des Spectrums stattfindet. Unter Berücksichtigung des Draper'schen Absorptionsgesetzes wäre auch die Lichtempfindlichkeit gleichsam als die Resultirende der Empfindlichkeiten der Einzelgruppen anzusehen, wobei für die auszulösenden Reactionen deren gegenseitige Lage in Betracht zu ziehen ist. Statt sich der kaum lösbaren Aufgabe zu widmen, die verwickelte photochemische Zersetzung der Farbstoffe zu ergründen, könnte man daher das Verhalten der einfacher constituirten (farblosen) Körper gegen Licht studiren.

Gemäss dem Draper'schen Absorptionsgesetze wird man der Prüfung einer Substanz auf Lichtempfindlichkeit die auf Lichtabsorption voranschicken und entgegen den seitherigen Forschungen, zu denen vornehmlich Körper gedient haben, welche zur Farbenchemie in keinem oder lockerem Zusammenhange stehen, Verschiebungen des Maximums und Aenderungen der Stärke der Lichtabsorption solcher Gebilde prüfen, wie wir ihnen in der Farbenchemie begegnen. Und zwar ist zu erforschen die (schwache) Absorption der Strahlen des sichtbaren Spectrums durch sogenannte farblose Substanzen.

Das für die Ermittlung der Lichtabsorption übliche Verfahren, das Licht Flüssigkeitsschichten steigender Länge bezw. Concentration passiren zu lassen, es zu zerlegen und mittelst der Spaltstellung des Spectralapparates den Extinctionscoëfficienten zu bestimmen, zeichnet sich zwar durch grosse Genauigkeit aus, erfordert indessen einen complicirten Apparat und vor Allem grosse Mengen Substanz. Diese in genügender Reinheit herzustellen, eine Schwierigkeit, auf welche bereits Soret und Rilliet (a. a. O.) verwiesen haben, dürfte bisweilen unmöglich sein. Zudem könnte das Absorptionsvermögen des Lösungsmittels selber stören. Daher möchte eine einfache, vor Kurzem beschriebene[1]) Versuchsanordnung willkommen sein, welche es ermöglicht, an geringen Substanzmengen und ohne

[1]) Joh. Pinnow, dies. Journ. [2] 63, 239 (1901).

Apparate, wie sie dem Chemiker nur ausnahmsweise zur Verfügung stehen, die Lichtabsorption eines Körpers zu erkennen und sie mit der anderer, ähnlich aufgebauter Verbindungen zu vergleichen.

Den Anstoss gab eine Mittheilung von O. Raab.[1]) Dieser fand, dass in einer alkoholischen Acridinlösung im Sonnenlichte Infusorien bald sterben, während im Dunkeln ihnen das Acridin nicht schadet. Er erklärte[2]) die Erscheinung damit, dass fluorescirende Substanzen die Energie der Lichtstrahlen in lebende chemische Energie umsetzen. Was er unter „lebender chemischer Energie" verstehe, diese Frage beantwortet O. Raab nicht. Indessen strahlte das Fluorescenzmittel Lichtenergie, wie Raab anzunehmen scheint, in besonders reactionsfähiger Form aus, so musste diese Energie wie von Lebewesen auch von lichtempfindlichen organischen Substanzen mit Beschlag belegt werden können. Ihre photochemische Zersetzung musste durch das Fluorescenzmittel beschleunigt, die Fluorescenz durch die Beimischung herabgemindert werden. Die zweite Voraussage wurde durch den Versuch bestätigt.

Zur Hälfte einer ammoniakalischen Fluoresceïnlösung (20 Ccm., 1 : 250000) wurden einige Decigrm. Phenol gegeben: Die Fluorescenz war bis auf einen geringen Bruchtheil vernichtet. Die Herabsetzung des Fluorescenzlichtes bei den Versuchen des Theiles I beruht nicht auf einem Wechsel des erregenden Lichtes noch der Fluorescenzmittelconcentration, die für Versuchs- und Vergleichslösungen dieselben waren; dass auch der Knoblauch'sche Satz[3]): „Auf die Veränderung des Dissociationsgrades dürften die meisten in der Litteratur angegebenen Aenderungen der Helligkeit fluorescirender Lösungen bei Zusatz von Säuren oder Basen zurückzuführen sein", keine Anwendung finden kann, ist bereits früher[4]) bewiesen worden durch die Indifferenz einer Chininbisulfat- bezw. Acridinchlorhydratlösung gegen Zugabe reichlicher Mengen Schwefelsäure und durch die Thatsache, dass eine durch Jodwasserstoff entleuchtete Chinin- bezw. Acridinlösung durch Schwefelsäure ihre

[1]) Münch. med. Wochenschr. 47, 5 (1900).
[2]) Zeitschr. f. Biol. 39, 524 (1900).
[3]) Wied. Ann. 54, 217 (1896).
[4]) Ber. 34, 2528 (1901).

Fluorescenz zum Theil wiedergewinnt statt sie noch mehr einzubüssen, und dass dieser verstärkten Fluorescenz und Ausstossung von Licht eine geringere sensibilatorische Wirkung der Fluorescenzmittel entspricht. Veränderung der Lichtabsorption des Fluorescenzmittels selber erklärt nach Versuchen G. C. Schmidt's[1]) nicht die Entleuchtung. Trotz der gegentheiligen Auffassung dieses Autors ist man deshalb gezwungen, speciell die Entleuchtung der Chinin- und Acridinlösungen durch Jodwasserstoff mit der (theilweisen) Gemeinsamkeit des Absorptionsgebietes zu begründen. Von dieser geben uns die a. a. O. beschriebenen, mit den Doppelröhrchen angestellten Versuche Kenntniss, bei denen eine Chinin- bezw. Acridinlösung die Jodwasserstofflösung umschloss und damit die wirksamen Lichtstrahlen theilweise fernhielt. Nur beim Innehalten der Reihenfolge: Lichtquelle, Fluorescenzmittel, Jodwasserstoff wird, sofern man mit getrennten Lösungen arbeiten will, die Gemeinsamkeit des Absorptionsgebietes erkannt, nicht wenn Jodwasserstoff zwischengeschaltet wird.[2]) Für den Fall gemischter Lösungen ist aus den früher beschriebenen Versuchen der Schluss zu ziehen, dass photochemisch hemmende oder fördernde Wirkung gleichfalls auf ein gemeinsames Absorptionsgebiet hinweist. Daher folgt des Weiteren aus dem Einflusse, den beigemischte Chlor- und Bromionen auf die photochemische Zersetzung des Jodwasserstoffs ausüben, theilweise Gemeinsamkeit des Absorptionsgebietes dieser drei Substanzen.

---

[1]) Wied. Ann. 58, 116 (1898).

[2]) Auch das Verhalten des Jodwasserstoffs zu Fluoresceïn und Natriumnaphtionat kann herangezogen werden zum Beweise der Wechselbeziehung zwischen der Fähigkeit, die Fluorescenz zu vermindern, und der, durch die Fluorescenz erregenden Strahlen zersetzt zu werden. Das Leuchten einer ammoniakalischen Fluoresceïnlösung ($8 : 10^7$) wird durch 1 % KJ um etwa ein Drittel herabgesetzt, das einer Natriumnaphtionatlösung (1 : 3000) nicht mit Sicherheit erkennbar vermindert. Als je 15 Ccm. am 30. Sept. von 2 Uhr 21 Min. bis 3 Uhr 36 Min. belichtet waren, die 3 Grm. KJ und 8,86 Grm. (10 Aeq.) H_2SO_4 auf 1 Liter enthielten, verbrauchte die einmal umschlossene Lösung 2,18 Ccm., die von Wasser umspülte 2,24 Ccm., die von Fluoresceïn ($8 : 10^6$) umspülte 2,06 Ccm. $\frac{n}{1000}$ Thiosulfat. Eine umschliessende Natriumnaphthionatlösung schränkte die Photooxydation des HJ fast nicht ein, wird indessen selber im Lichte allmählich gebräunt.

Die Lichtabsorption der Chloride und der Bromide, an sich bekannt durch ältere[1]) Versuche, ist so schwach wie die des Jodwasserstoffs, dass sie dem Experimentator entgeht, wenn er diese Substanzen als Lichtfilter von geringer Dicke, z. B. in den Doppelröhrchen verwendet. Man muss daher den gesammelten Erfahrungen entsprechend in gemischter Lösung arbeiten.

Eine mit Kochsalz versetzte Lösung von Jodkalium und Schwefelsäure zersetzt sich im Dunklen stärker als die kochsalzfreie Lösung (a. a. O.); denn durch das Kochsalz gelangt die stärker wirkende Salzsäure in die Flüssigkeit.

Im Lichte dagegen hemmt Kochsalz, häufig auch Bromkalium die Zersetzung und das letzte mehr als das erste. Der Zuwachs, welchen die Oxydationsgeschwindigkeit durch Belichten erfährt, ist bei den an Beimischung ärmeren oder davon freien Lösungen so stark, dass die an Beimischung reicheren Lösungen zurückbleiben trotz der schon im Dunklen erzielten Reactionsförderung.

Belichtet wurden je 25 Ccm., enthaltend 4 Grm. Jodkalium und 23,6 Grm. (20 Aequ.) Schwefelsäure im Liter am 5. September 2 Uhr 5 Minuten bis 3 Uhr 15 Minuten.

I.

Grm. in 1 Lit.	Mol. auf 1 K J	Name	Ccm. Thiosulfat
0	0	Chlorkalium	3,33
1,80	1		3,23
3,59	2		2,93
7,18	4		2,39
14,37	8		1,72
28,74	16		1,41
1,44	0,5	Bromkalium	3,23
2,87	1		3,23
5,64	2		2,76
11,29	4		2,22

[1]) Backelaud, Bull. de l'Acad. royale Belg. 1886; L. L'Hôte, Ann. chim. anal. appl. 5, 208 (1900); J. L. Soret und A. A. Rilliet, Compt. rend. 110, 137 (1890); Drossbach, Ber. 35, 91.

Des Weiteren wird man also folgern, dass auch Strahlen von Chloriden und Bromiden absorbirt werden, welche die Fluorescenz des Chinins und Acridins erregen.

Gegen diesen Beweis, dass das Lichtabsorptionsvermögen der Beimischung die Ursache der durch sie bewirkten Fluorescenzherabminderung des Chinins und Acridins ist, könnte, sofern es sich um die Haloïdsalze handelt, eingewandt werden, dass die Lösungen dieser Salze in dünner Schicht wegen ihres verhältnissmässig geringen Lichtabsorptionsvermögens nicht die Strahlen zurückhalten, welche die Fluorescenz erregen. Um dies zu zeigen, fülle man von zwei Bechergläsern das eine mit destillirtem Wasser, das andere mit 1 procent. Jodkaliumlösung und setzte sie zur Vermeidung störender Reflexe in einen dunklen, mit Wasser gefüllten Trog, z. B. eine Entwicklerschale. Senkt man in die Bechergläser Probirröhrchen mit 0,125 proc. Chininbisulfatlösung so tief ein, dass der Flüssigkeitsspiegel innerhalb der Röhrchen sich 1,5 Cm. unter dem Spiegel ausserhalb derselben befindet, so wird man stets beim Betrachten der Röhrchen von der Mündung aus die gleiche Fluorescenz beobachten, welche Stelle man auch den Röhrchen anweist. Indessen hört die Fluorescenz in 2 Cm. Entfernung von der der Lichtquelle (Fenster) zugekehrten Seite der Bechergläser auf, sobald man der Jodkaliumlösung so viel einer concentrirten Chininbisulfatlösung beimischt, dass sie die Concentration der umspülten Lösung erreicht. Fluorescenz ist an der umspülenden Lösung ohne Hülfsmittel (Concentration der Sonnenstrahlen) nicht zu entdecken. Man kann sich dieser Versuchsanordnung auch bedienen, um zu zeigen, wie dünne Schichten für die Erregung der Fluorescenz in Betracht kommen.

Zur Ausfüllung dieser Lücke eignet sich der Ferrocyanwasserstoff, der bei jeder Versuchsanordnung die theilweise Gemeinsamkeit seines Absorptionsgebietes mit dem des Chinins und Acridins und damit auch die Zusammengehörigkeit der besprochenen Erscheinungen zu erkennen giebt. In einer Lösung von 1 Grm. Ferrocyankalium und 1 Ccm. concentrirter Schwefelsäure zu 100 Ccm. hört die deutliche Fluorescenz der Chininlösung (0,02 %) in 8 Mm. Entfernung von der Vorderwand des Troges auf und hält sich nur noch schwach er-

kennbar bis auf 20 Mm. Abstand; ferner hebt Ferrocyanwasserstoff schon in geringer Menge die Fluorescenz des Chininbisulfats und Acridins fast völlig auf. Seine photochemische Zersetzung wird durch Chinin und Acridin eingeschränkt, mögen diese ihm beigemischt sein oder seine Lösung umgeben.

Die Zersetzung des Ferrocyanwasserstoffs ist ein Oxydationsvorgang und verläuft auch im Lichte nur unter Luftzutritt.[1]) 1 Grm. Ferrocyankalium und 1 Ccm. concentrirte Schwefelsäure wurden jedes zu 50 Ccm. aufgefüllt, die Lösungen ausgekocht, schnell gekühlt, gemischt, zu 100 Ccm. wieder aufgefüllt und etwa 20 Ccm. in ein Rohr gegeben, das, während es in Wasser von 30° stand, evacuirt und zugeschmolzen wurde. Nach 6 Wochen hatte sich ein geringer blauer Niederschlag abgeschieden, der dem Berliner Blau an Farbintensität beträchtlich nachstand und in den folgenden 9 Wochen sich nicht vermehrte. Auch als das Rohr dem Sonnenlichte ausgesetzt wurde, war eine weitere Ausscheidung nicht zu beobachten; die überstehende Lösung blieb klar und bewahrte ihre schwach himmelblaue Farbe. Erst nach dem Oeffnen des Rohres und Umfüllen wurde die Lösung im Lichte binnen kurzer Zeit kräftig gebläut.

Das Studium der Zersetzung von Ferrocyanwasserstofflösungen verschiedenen Gehaltes ist mit denselben seiner Zeit aufgezählten Vorsichtsmaassregeln und Uebelständen wie die Versuche über Jodwasserstoff verbunden. Ausserdem treten an die Stelle der Titrationen minder sichere colorimetrische Vergleiche, welche sich in Folge der durch den verschiedenen Zersetzungsgrad bedingten, abweichenden Nuance besonders schwierig gestalten; denn die Farbe der Lösungen ändert sich von Gelbbraun über Grün nach Blau. Wie beim Jodwasserstoff verschiebt sich die relative Farbintensität mit der Belichtungsdauer, und der Process wird durch das ausgeschiedene Reactionsprodukt verzögert.

Ferrocyanwasserstofflösungen verschiedenen Gehaltes wurden etwa 2 Stunden lang belichtet, durch Abgiessen einiger

---

[1]) J. Matuschek (Chem. Ztg. 1901, S. 565) formulirt die photochemische Zersetzung des Ferrocyankaliums durch die Gleichung (?!): $2K_4Fe(CN)_6 + 6H_2O = Fe_2(OH)_6 + 6KCN + 6HCN$.

Cubikcentimeter die dunkler gefärbten Flüssigkeiten so abgestimmt, dass sie, der Länge nach gesehen, gleich stark gefärbt waren, und von Neuem belichtet. Nach etwa 30 Minuten erschien die verdünnteste Lösung in der Längsschicht am dunkelsten, die concentrirteste am hellsten; die erste hatte sich also am relativ stärksten zersetzt.

Im Gegensatze zu den am Jodwasserstoff gesammelten Erfahrungen drängt Vermehrung der Schwefelsäure (bis zu einem gewissen Grade) im Dunkeln wie im Lichte die Zersetzung zurück. Lösungen der in der folgenden Tabelle angegebenen Concentration wurden zugleich in die Sonne gestellt. Der Versuch wurde unterbrochen, als die am kräftigsten gefärbte Lösung, der Länge nach gesehen, tief dunkelblaue Farbe angenommen hatte.

II.

Nr.	% Ferrocyankal.	Volum % H_2SO_4	Mol. H_2SO_4 auf 1 Mol. Salz	Nr.	% Ferrocyankal.	Volum % H_2SO_4	Mol. H_2SO_4 auf 1 Mol. Salz
1	0,1	0,1	7,88	7	0,3	1	26,27
2	0,1	0,5	39,4	8	0,3	2	52,53
3	0,1	1	78,8	9	0,5	0,5	7,88
4	0,2	0,1	3,94	10	0,5	1	15,76
5	0,2	0,5	19,7	11	1	0,5	3,94
6	0,3	0,5	13,13	12	1	1	7,88

Nr. 1 und 4 waren beträchtlich stärker als Nr. 2 und 3 bezw. Nr. 5 gefärbt, Nr. 2, 9 und 11 nur wenig stärker als Nr. 3 bezw. Nr. 10 bezw. Nr. 12. Danach ist die absolute Schwefelsäureconcentration von grösserer Bedeutung als ihr molekulares Verhältniss zum Ferrocyankalium. In den verdünnteren Lösungen war bei Schluss des Versuches die Färbung dem Salzgehalte annähernd proportional; auch für die concentrirteren traf solches im Anfange zu.

Hemmende Wirkung der Fluorescenzmittel.

In Standgefässen, welche mit Lösungen von Chininbisulfat (1:2000), Acridinchlorhydrat (6:100,000), und β-Naphtylamin (1:2500 in Alkohol) gefüllt waren, wurden in senkrechter Haltung mit Ferrocyanwasserstofflösung beschickte Probir-

gläser befestigt (3 Grm. Ferrocyankalium und 10 Ccm. concentrirte Schwefelsäure im Liter); eine Probe wurde ins Dunkle gestellt, eine andere ohne Strahlenfilter neben den vorstehenden Lösungen dem zerstreuten Tageslichte ausgesetzt. Die Färbung der umspülten Lösungen betrug nur einen geringen Bruchtheil von der der frei belichteten (ca. $^1/_6$ bis $^1/_8$); die im Dunklen gestandene hatte sich während der 5—6 stündigen Versuchsdauer kaum verändert.

Lösungen, welche 2 Grm. Ferrocyankalium, 18,3 Grm. Schwefelsäure und steigende Mengen Chininchlorhydrat im Liter enthielten, wurden in Probirröhrchen belichtet, bis die chininfreie Lösung dunkelblau gefärbt war. Um die Intensitäten zu vergleichen, wurde von der dunkleren Lösung so viel abgegossen, dass in der Längsschicht Farbengleichheit erreicht war; die Höhe wurde bis zum Tiefpunkt des Meniscus gemessen und für Bodenstärke und Krümmung des Bodens 1,5 Mm. abgezogen. Die schwächer gefärbten, grünstichigen Lösungen müssen unter einander verglichen werden. Die in den Tabellen angegebenen Farbstärken sind im Vergleich mit anderen Lösungen direct beobachtet, wenn deren Nummer in Klammern beigefügt ist, und beziehen sich auf diese = 1. Die fettgedruckten Zahlen geben die berechnete Farbstärke an, bezogen auf die der reinen Lösung (Nr. 1) = 1.

III. (Mitte Juni).

Nr.	Grm. Chininchlorhydrat in 1 Lit.	Farbstärke	Nr.	Grm. Chininchlorhydrat in 1 Lit.	Farbstärke
1	0	**1**	5	—	0,55 (3)
2	0,05	**0,7** (1)	—	—	**0,36**
3	0,1	0,8 (2)	6	0,5	0,92 (5)
—	—	0,69 (1)	—	—	0,42 (3)
—	—	**0,62**	—	—	0,59 (4)
4	0,2	0,76 (3)	—	—	**0,29**
—	—	0,55 (1)	7	0,75	0,93 (6)
—	—	0,63 (2)	—	—	0,57 (4)
—	—	**0,49**	—	—	0,88 (5)
5	0,35	0,77 (4)	—	—	**0,27**
—	—	0,51 (2)	8	1,0	0,95 (7)
—	—	—	—	—	0,81 (6)
—	—	—	—	—	0,69 (5) **0,25**

IV. (Anfang Januar).

Nr.	Grm. Chininchlorhydrat in 1 Lit.	Farbstärke	Nr.	Grm. Chininchlorhydrat in 1 Lit.	Farbstärke
1	0	**1**	5	—	0,84 (4)
2	0,025	**0,91** (1)	—	—	**0,55**
3	0,05	**0,77** (1)	6	0,2	0,59 (3)
—	—	0,84 (2)	—	—	0,67 (4)
4	0,1	**0,67** (1)	—	—	0,84 (5)
—	—	0,73 (2)	—	—	**0,46**
5	0,15	0,71 (3)	—	—	—

Mit steigender Chininconcentration wird also die photochemische Zersetzung des Ferrocyanwasserstoffs mehr und mehr eingeschränkt. Während aber die Wirkung des Chinins und Acridins auf Jodwasserstoff mit dessen Concentration stieg, tritt der Einfluss des Chinins auf Ferrocyanwasserstoff in dessen verdünnteren Lösungen stärker hervor. Das abweichende Verhalten dürfte in der weitaus stärkeren Absorptionsfähigkeit des Ferrocyanwasserstoffs im Vergleich zu Jodwasserstoff begründet sein. Jener beschlagnahmt in concentrirterer Lösung eine grössere Menge des auffallenden Lichtes und hält sie vom Chinin fern, dessen Wirkung beschränkend.

Die am 20. December belichteten Lösungen enthielten 18,3 Grm. Schwefelsäure und steigende Mengen Ferrocyankalium im Liter; den mit geraden Zahlen numerirten Lösungen war 0,1 Grm. Chininchlorhydrat beigemischt; mitgetheilt sind nur die berechneten Werthe.

V.

Nr.	Grm. Salz in 1 Lit.	Farbstärke	Nr.	Farbstärke Nr. 11 = 1	Farbstärke berechnet auf die der Parallelreihe = 1
1	1	0,2	2	0,096	0,48
3	2	0,35	4	0,16	0,46
5	3	0,54	6	0,31	0,58
7	4	0,67	8	0,48	0,71
9	5	0,82	10	0,63	0,77
11	10	1	12	0,86	0,86

Die am 22. December belichteten Lösungen enthielten 7,32 Grm. Schwefelsäure und die der zweiten Reihe noch 0,1 Grm. Chininchlorhydrat in 1 Liter.

VI.

Grm. Salz in 1 Lit.	Nr.	Chininfreie Lösungen Farbstärke	Nr.	Chininhaltige Lösungen. Farbstärke	
				Nr. 11 = 1	Parallellösung = 1
0,2	1	**0,23**	2	**0,09**	0,39
0,4	3	**0,4**	4	**0,18**	0,45
0,6	5	**0,52**	6	**0,25**	0,48
0,8	7	**0,64** (11)	8	**0,29**	0,45
1,4	9	**0,81** (11)	10	**0,42**	0,52
2,0	11	**1**	12	**0,58**	0,58

Auch durch Acridin wird der befördernde Einfluss des Lichtes auf die Oxydation des Ferrocyanwasserstoffs gemindert. Der Ausdehnung des Versuches ist durch die Schwerlöslichkeit des Ferrocyanacridins eine Grenze gezogen. Die Lösungen enthielten 2,5 Grm. Ferrocyankalium und 22,9 Grm. Schwefelsäure im Liter. Belichtungszeit: (VII) 9. Juli 3 Uhr 15 Min. bis 3 Uhr 45 Min. (VIII) 12. Juli 4 Uhr bis 4 Uhr 30 Min.; angegeben sind nur die berechneten Werthe.

Grm. Acridinchlorhydrat in 1 Liter	Farbstärke	
	VII	VIII
0	1	1
0,0025	—	0,92
0,005	—	0,87
0,01	0,74	0,79
0,02	0,64	0,68
0,03	—	0,61
0,04	0,52	—

Der Befund dieser Versuche widerspricht der Ansicht O. Raab's von der Umwandlung des Lichtes in „lebende chemische Energie“ durch Fluorescenzmittel und deren allgemein beförderndem Einflusse auf photochemische Processe.

Sensibilatorische Wirkung der Fluorescenzmittel.

Der scheinbare Widerspruch in dem Verhalten der Halogenwasserstoffsäuren und des Ferrocyanwasserstoffs wird zunächst dadurch gemildert, dass Ferrocyankalium zu Fluoresceïn sich verhält wie die Haloïdverbindungen zu Chinin und Acridin.

Die umhüllende Ferrocyankaliumlösung vermindert nicht das Leuchten des Fluoresceïns, noch dieses bei umgekehrter Reihenfolge in bemerkenswerthem Grade die Zersetzung jenes Körpers. Aber in Verbindung mit einander setzt Ferrocyankalium das Leuchten des Fluoresceïns herab und wird seinerseits stärker zersetzt. Auch hier überschreitet die Wirksamkeit des Sensibilators nicht eine gewisse Grenze. Lösungen, die neben 0,6 Grm. Ferrocyankalium und 1 Ccm. Ammoniak von 0,96 spec. Gew. steigende Mengen Fluoresceïn in 20 Ccm. enthielten, wurden vom 5.—9. Februar belichtet und nach dem Ansäuern mit 4 Ccm. 38 procent. Schwefelsäure ihre Farbstärken verglichen.

IX.

Nr.	Mgrm. Fluoresceïn in 1 Liter	Farbstärke Nr. 3 = 1	Nr.	Mgrm. Fluoresceïn in 1 Liter	Farbstärke
1	0	0,56	4	0,16	0,95
2	0,8	0,97	5	0,08	0,74
3	0,4	1	—	—	—

Die Erklärung aber für das unterschiedliche Verhalten giebt der Satz: Das Fluoresceïn ist ein Sensibilator für Ferrocyankalium wie das Chinin und Acridin für Jodwasserstoff.

Um sich von der Sensibilation eine Vorstellung zu machen, könnte man nach v. Lommel's instructivem Vorgange aus der Akustik ein Bild entlehnen. Der Sensibilandus gleicht in seiner geringen Aufnahmefähigkeit für bestimmte Aetherschwingungen einer Stimmgabel, welche bei grosser Masse den auffallenden Luftschwingungen, die sie zum Mittönen veranlassen sollen, nur eine geringe Oberfläche bietet. Die Sensibilatoren, zumeist Verbindungen von grosser Absorptionsfähig-

keit, würden mit einem System von Saiten bei gleicher Masse (wie der Sensibilandus bezw. die Stimmgabel) weitaus grössere Aufnahmefähigkeit für Schwingungen theilen. Diese werden erst durch die einander folgenden Luft- bezw. Aetherschwingungen in Vibration versetzt und speichern deren Kraft gleichsam auf. Mit der Uebertragung der durch den Sensibilator verstärkten Schwingungen an den Sensibilandus müsste man indessen von der Akustik wieder zur Mechanik der Atome und Moleküle zurückkehren.

Fassen wir die Ergebnisse der bisherigen Beobachtungen zusammen! Die Herabsetzung der Fluorescenzhelligkeit durch Beimischungen ist, abgesehen von den leicht ausscheidbaren Fällen, welche in der basischen oder sauren Natur der Beimischung und des Fluorescenzmittels ihren Grund haben oder auf anderen chemischen Reactionen (Zerstörung des Fluorescenzmittels) beruhen, verursacht nicht durch Aenderung der elektrolytischen Dissociation, nicht durch Aenderung des Absorptionsspectrums des Fluorescenzmittels, sondern durch die Lichtabsorption der Beimischung, wobei event. das Fluorescenzmittel als Sensibilator dient.

I. Prüfung organischer Substanzen auf Lichtabsorption mit Hülfe von Fluorescenzmitteln.

A) Versuchsanordnung.

1. Skizzirung des Verfahrens und Beobachtungsweise.

Zur Prüfung auf Lichtabsorption werden die Substanzen, welche farblos oder schwach gelb gefärbt sich in Wasser, Alkohol, Aceton, verdünnten Säuren oder Basen lösen müssen, in einem Theile der verdünnten Lösung eines Fluorescenzmittels aufgenommen. Diese Lösung wird mit der unvermischten Flüssigkeit und angemessen verdünnteren Fluorescenzmittellösungen nach dem Einfüllen in gleich weite Probirgläser (1,4 Cm. im Lichten) verglichen. Man betrachtet von oben her die der Lichtquelle (Fenster) zugekehrte Seite der parallel neben einander gehaltenen, geneigten Gläser, sorgt für einen dunklen Hintergrund und durch passende Neigung der Gläs-

chen und Beschatten der Kuppe dafür, dass kein reflectirtes, störendes Licht das Auge trifft. Durch ein dunkles Tuch (Einstelltuch) ist zumal bei Verwendung schwach leuchtender Fluorescenzmittel fremdes Licht vom Beobachter fernzuhalten.

2. Fluorescenzmittel und Testlösungen.

Die Versuche wurden ausgeführt mit β-Naphtylamin, Anthracen, naphtionsaurem Natrium, Chininbisulfat, Acridinchlorhydrat und Fluoresceïn. Die ersten drei eignen sich ihrer geringen Fluorescenz wegen nur zur Feststellung, ob überhaupt die zu prüfende Substanz die Fluorescenzhelligkeit erniedrigt (qualitative Versuche). Mit den folgenden kann man dagegen Anhaltspunkte gewinnen hinsichtlich der Stärke des Absorptionsvermögens im Vergleich zu anderen der untersuchten Substanz nahestehenden Körpern (quantitative Versuche). Zu diesem Zwecke bedient man sich der Testlösungen, welche die gleiche Menge Fluorescenzmittel wie die zu prüfende Lösung bezw. 0,7, 0,5, 0,35, 0,2 und 0,1 derselben enthalten; ausnahmsweise schaltete ich noch einige Zwischenstufen ein. Die Chininlösungen sind genügend haltbar. Die Fluorescenz einer Chininbisulfatlösung 1:30000, welche vom 30. August bis zum 11. September den Sonnenstrahlen ausgesetzt war, hatte im Vergleich zu einer während derselben Zeit im Dunklen gestandenen Lösung keine sicher erkennbare Abnahme erlitten. Die minder haltbaren Acridinlösungen dürften 6 Tage lang unbedenklich benutzt werden, sofern sie nicht directes Sonnenlicht trifft. Eine vom 5. April bis zum 24. April belichtete Acridinlösung ($1:10^5$) war auf die Hälfte der während der gleichen Zeit im Dunklen belassenen Lösung zurückgegangen. Fluoresceïnlösungen eignen sich nur frisch zum Gebrauch und sind vor scharfem Lichte sorgfältig zu schützen. Die Wahl des Fluorescenzmittels ist abhängig von der Natur der Substanz (ob Säure oder Base) und von den Strahlen, auf deren Absorption man die Substanz prüfen will.

3. Lichtquelle.

Nach Knoblauch[1]) ist das Fluorescenzlicht der erregenden Lichtmenge proportional, wenn durch genügende Ver-

[1]) Wied. Ann. 54, 196.

grösserung der Schichtendicke die Fluorescenzhelligkeit auf ihr Maximum gebracht wird. Die Ursache hierfür ist in der Regelung der Lichtabsorption durch das Extinctionsgesetz[1]) zu suchen. Ebenso wie eine vorgeschaltete dunkle Platte, muss eine Beimischung zur fluorescirenden Flüssigkeit eine der Lichtquelle proportionale Lichtmenge absorbiren, folglich sowohl das restirende Fluorescenzlicht wie die Fluorescenzherabminderung der erregenden Lichtquelle proportional sein. Die relative Fluorescenzherabminderung muss also unabhängig sein von der Lichtquelle, was Stärke und Art anbetrifft, sofern nur das Fluorescenzmittel zum Leuchten angeregt wird. Man könnte das von mir eingeschlagene Verfahren der quantitativen Analyse vergleichen. Wie für das Resultat der quantitativen Analyse die angewandte Substanzmenge, so ist hier die Lichtstärke belanglos. Geht man unter einen gewissen Betrag herunter, so wird das Verhältniss nicht geändert, nur die Beobachtungsfehler kommen mehr zur Geltung. Das Experiment hat diese Ausführungen bestätigt. Versuche mit Chinin, Acridin und Fluoresceïn im Sonnen- und zertreuten Tageslichte gaben dasselbe Resultat. Durch Anilin, Phenol und Salicylsäure in wässriger, durch Anilin und Dimethylanilin in alkoholischer Lösung verschiedener Concentration wurde das Leuchten des Fluoresceïns bei Lampen- und Kerzenlicht in wechselnder Entfernung von der Lichtquelle um den gleichen relativen Betrag wie im Tageslichte erniedrigt; die entleuchtete und die daneben gehaltene, verdünntere Lösung des Fluorescenzmittels zeigten, einmal auf einander eingestellt, stets die gleiche Helligkeit beim Wechsel der erregenden Lichtquelle und deren Entfernung. Dasselbe gilt für elektrisches Glühlicht.

4. Herstellung der Lösung, Lösungsmittel.

Für qualitative Versuche genügt es, eine Messerspitze der Substanz oder einige Tropfen in einem Theile der stark verdünnten, fluorescirenden Lösung aufzunehmen. Für Vergleichs- (quantitative) Versuche löst man einige Decigramm der zu prüfenden Substanz in Wasser bezw. Alkohol unter Zugabe

[1]) Müller-Pouillet II, 1, 352 (1897).

eines Cubikcentimeters Ammoniak von 0,91 spec. Gew. oder Schwefelsäure von 18,3 % (1 Vol. Säure: 10 Vol.), je nachdem eine Prüfung mit Fluoresceïn oder Chinin, Acridin beabsichtigt ist, setzt dann 1 Ccm. der fluorescirenden Lösung zu und füllt auf ein bestimmtes Volumen auf. Die Leuchtkraft der Fluorescenzmittel unterscheidet sich bei gleicher Concentration in Wasser oder Alkohol nicht soweit von einander, dass das Resultat beeinflusst werden könnte. Freilich erscheinen alkoholische Chininlösungen ein wenig dunkler als wässrige, weil die Farbe des Fluorescenzlichtes nach Violett verschoben ist; alkoholische Acridin- und, wie bereits Knoblauch (a. a. O.) beobachtet hat, Fluoresceïnlösungen zeigen einen gelblicheren Farbenton als die wässrigen und werden daher leicht für heller gehalten. Die Herabminderung der Fluorescenzhelligkeit in beiden Solventien ist für Chinin und Acridin die gleiche. Das Leuchten des Fluoresceïns wird indessen in Alkohol weniger als in Wasser vermindert. 12 Grm. Anilin im Liter setzten die Fluorescenz einer wässrigen Fluoresceïnlösung (1 : 1250000) um 0,85, die einer alkoholischen nur um 0,5 herab. Will man also ermitteln, welche Aenderung des Absorptionsvermögens einerseits die Einführung der Carboxylgruppe in den Kern (Anthranilsäure), andererseits die von Methyl in die Seitenkette des Anilins (Methyl- und Dimethylanilin) verursacht, so wird man das erste Mal das in Wasser, das zweite Mal das in Alkohol mit Anilin erzielte Versuchsergebniss zum Vergleiche heranziehen.

5. Concentration

a) der Base oder Säure.

Wird 1 Ccm. einer Lösung, die 0,01 % Fluoresceïn und 0,1 % Ammoniak enthält, mit destillirtem Wasser ohne oder mit 1 Ccm. Ammoniak von 0,91 spec. Gew. auf 25 Ccm. aufgefüllt, so lässt sich ein Unterschied in der Fluorescenz beider Flüssigkeiten nicht erkennen. Schwefelsäure besserte die Fluorescenz einer 0,02 procent. Acridinchlorhydratlösung nicht auf. Chininlösungen, die 0,25 % Chininchlorhydrat und 0,2 % Schwefelsäure enthielten, unterschieden sich nicht von denen mit 4 % Schwefelsäure. Auf die Testlösungen ist der Gehalt an Säure oder Base ohne Einfluss. Der Aufbesserung

der durch Haloïdsalze verminderten Fluorescenz von Chinin- und Acridinlösungen durch Schwefelsäure ist oben gedacht worden. Auf Versuche mit Phenol, Hydrochinon und Anilin hatte Vermehrung der Säure keinen Einfluss. Vielleicht absorbirt Jodwasserstoff nur oder doch stärker die Fluorescenz erregenden Strahlen im ionisirten Zustande. Mit seiner elektrolytischen Dissociation würde auch die Absorption verringert werden. Für das Lichtabsorptionsvermögen von Substanzen, deren elektrolytischer Zustand durch bedeutende Vermehrung der H- oder OH-Ionen nicht nennenswerth geändert wird, hat natürlich Vermehrung des Ammoniaks oder der Schwefelsäure nichts zu bedeuten.

b) Concentration der zu prüfenden Substanz.

Von der zu prüfenden Substanz wurden je nach ihrer Absorptionsfähigkeit 4—15 Grm. auf 1 Liter, ausnahmsweise weniger oder mehr genommen. Am besten richtet man es so ein, dass die Fluorescenz nicht um weniger als 0,3, nicht um mehr als 0,9 des ursprünglichen Betrages sinkt. Von zu vergleichenden Substanzen wurden gleiche Gewichts- und nicht äquimolekulare Mengen genommen, da wir auch bei der Färbung von Stoffen mit den absoluten Gewichtsmengen zu rechnen pflegen, die Untersuchung aber unter Berücksichtigung der in der Färberei geltenden Verhältnisse unternommen wurde. Die Stärke der Entleuchtung wird angegeben in Bruchtheilen der Molekularconcentration des Fluorescenzmittels in der Arbeitslösung und ist abhängig von der

c) Concentration des Fluorescenzmittels.

Fluorescirende Lösungen zeigen bekanntlich dicht unter der Oberfläche oder hinter der einer Lichtquelle zugekehrten Wandung besonders starkes Leuchten, weil überwiegend diese Schichten an der Erregung der Fluorescenz betheiligt sind. „Vorderleuchten“ möchte ich im Folgenden kurz diese Erscheinung bezeichnen. Dieses Vorderleuchten entzieht sich in Gefässen von 1—2 Cm. Durchmesser der Beobachtung, wenn die Lösung weitgehend verdünnt wird. Erst dann nimmt die Fluorescenz einer Lösung, in der oben beschriebenen Weise betrachtet, annähernd proportional ihrer Concentration ab,

und mit so stark verdünnten Lösungen wurde gearbeitet. Die Lösungen enthalten daher 0,2 Grm. β-Naphtylamin, 0,03 Grm. Anthracen, 0,05 Grm. naphtionsaures Natrium, 0,05 Grm. Chininchlorhydrat, 0,04 Grm. Acridinchlorhydrat, 0,0008 Grm. Fluoresceïn im Liter.

Wenn man ammoniakalische Fluoresceïnlösung 1 : 12500, 1 : 25000, 1 : 50000, von denen in Probirröhrchen von 1,4 Cm. Durchmesser die erste und zweite gleiches, die dritte nur ein sehr wenig schwächeres Fluorescenzlicht besitzt, mit gleichen Mengen Salicylsäure, bezw. Phenol, bezw. Anilin versetzt, so weisen auch die entleuchteten Lösungen die gleiche relative Helligkeit auf. Zur Concentration des Fluorescenzmittels steht also der Entleuchtungsgrad nicht in directer Beziehung, sondern jene und die Schichtdicke bestimmen das Leuchtvermögen, und die Entleuchtung stellt eine Function von diesem und der Menge und Absorptionsfähigkeit der Beimischung dar. Wollte man im genannten Beispiele das restirende Leuchtvermögen durch die Bruchtheile der ursprünglichen Molekularconcentration des Fluorescenzmittels ausdrücken, welche in den auf die entleuchteten Lösungen eingestellten Lösungen enthalten sind, so würden die Werthe bei abnehmender Concentration des Fluorescenzmittels anfangs schnell ansteigen. Mit fortschreitender Verdünnung nähert sich dieser Bruch einem Grenzwerthe, und der Concentration der auf die entleuchtete Lösung eingestellten Testlösung entspricht endlich das restirende Leuchtvermögen. Die Concentration, bei welcher dieser Grenzwerth nahezu erreicht ist, deckt sich mit jener, bei welcher das Vorderleuchten zurücktritt. Ein Vergleich der in den folgenden Tabellen gegebenen Zahlen lehrt übrigens, dass die Reihenfolge in der Stärke der Entleuchtung, welche verschiedene Körper gegenüber dem gleichen Fluorescenzmittel bewirken, sich mit dessen Concentration nicht ändert. Letztere wäre also in das Belieben des Experimentators gestellt, sofern sie nur bei den zu vergleichenden Versuchen constant gehalten wird. Zum Beweise mögen Versuche mit Chinin, Acridin, Fluoresceïn in wässriger und in alkoholischer Lösung dienen.

Versuche mit Fluoresceïn

α) in wässriger Lösung.

X.

12 Grm. Salicylsäure in 1 Liter.

Nr.	Molekularconcentration des Fluoresceïns im Liter in der Versuchslös. = a	in der Vergleichslös. = b	$\frac{b}{a}$
1	$\frac{1}{25 \cdot 332}$	$\frac{1}{512 \cdot 332}$	0,049
2	$\frac{1}{50 \cdot 332}$	$\frac{1}{538 \cdot 332}$	0,094
3	$\frac{1}{100 \cdot 332}$	$\frac{1}{609{,}5 \cdot 332}$	0,164
4	$\frac{1}{200 \cdot 332}$	$\frac{1}{753 \cdot 332}$	0,266
5	$\frac{1}{400 \cdot 332}$	$\frac{1}{984{,}6 \cdot 332}$	0,406
6	$\frac{1}{800 \cdot 332}$	$\frac{1}{1600 \cdot 332}$	0,5
7	$\frac{1}{1600 \cdot 332}$	$\frac{1}{2910 \cdot 332}$	0,55

XI.

6 Grm. Salicylsäure in 1 Liter.

Nr.	Molekularconcentration des Fluoresceïns im Liter in der Versuchslös. = a	in der Vergleichslös. = b	$\frac{b}{a}$
1	$\frac{1}{25 \cdot 332}$	$\frac{1}{312 \cdot 332}$	0,08
2	$\frac{1}{50 \cdot 332}$	$\frac{1}{320 \cdot 332}$	0,156
3	$\frac{1}{100 \cdot 332}$	$\frac{1}{387 \cdot 332}$	0,259
4	$\frac{1}{200 \cdot 332}$	$\frac{1}{512 \cdot 332}$	0,391
5	$\frac{1}{400 \cdot 332}$	$\frac{1}{674 \cdot 312}$	0,593
6	$\frac{1}{800 \cdot 332}$	$\frac{1}{1279 \cdot 312}$	0,656
7	$\frac{1}{1600 \cdot 332}$	$\frac{1}{2133 \cdot 332}$	0,748

XII.

12 Grm. Anilin in 1 Lit. (Nr. 1—4), 6 Grm. Anilin in 1 Lit. (Nr. 5—10).

Nr.	Molekularconcentration des Fluoresceïns im Liter in der Versuchslös. = a	in der Vergleichslös = b	$\frac{b}{a}$
1	$\frac{1}{25 \cdot 332}$	$\frac{1}{1970 \cdot 332}$	0,013
2	$\frac{1}{100 \cdot 332}$	$\frac{1}{2133 \cdot 332}$	0,047
3	$\frac{1}{800 \cdot 332}$	$\frac{1}{4000 \cdot 332}$	0,2
4	$\frac{1}{1600 \cdot 332}$	$\frac{1}{7100 \cdot 332}$	0,225
5	$\frac{1}{25 \cdot 332}$	$\frac{1}{985 \cdot 332}$	0,025
6	$\frac{1}{100 \cdot 332}$	$\frac{1}{1066 \cdot 332}$	0,094
7	$\frac{1}{200 \cdot 332}$	$\frac{1}{1219 \cdot 332}$	0,164
8	$\frac{1}{400 \cdot 332}$	$\frac{1}{1600 \cdot 332}$	0,25
9	$\frac{1}{800 \cdot 332}$	$\frac{1}{2560 \cdot 332}$	0,313
10	$\frac{1}{1600 \cdot 332}$	$\frac{1}{4571 \cdot 332}$	0,35

XIII.

6 Grm. Phenol in 1 Liter.

Nr.	Molekularconcentration des Fluoresceïns im Liter		$\frac{b}{a}$
	in der Versuchslös. $= a$	in der Vergleichslös. $= b$	
1	$^1/_{25 \cdot 332}$	$^1/_{366 \cdot 332}$	0,068
2	$^1/_{50 \cdot 332}$	$^1/_{388 \cdot 332}$	0,129
3	$^1/_{100 \cdot 332}$	$^1/_{441 \cdot 332}$	0,227
4	$^1/_{200 \cdot 332}$	$^1/_{557 \cdot 332}$	0,359
5	$^1/_{400 \cdot 332}$	$^1/_{753 \cdot 332}$	0,531
6	$^1/_{800 \cdot 332}$	$^1/_{1347 \cdot 332}$	0,594
7	$^1/_{1600 \cdot 332}$	$^1/_{2560 \cdot 332}$	0,625
8	$^1/_{3200 \cdot 332}$	$^1/_{4920 \cdot 332}$	0,65

β) Versuche mit Fluoresceïn in alkoholischer Lösung.

XIV.

12 Grm. Dimethylanilin in 1 Liter.

Nr.	Molekularconcentration des Fluoresceïns im Liter		$\frac{b}{a}$
	in der Versuchslös. $= a$	in der Vergleichslös. $= b$	
1	$^1/_{25 \cdot 332}$	$^1/_{914 \cdot 332}$	0,027
2	$^1/_{50 \cdot 332}$	$^1/_{914 \cdot 332}$	0,055
3	$^1/_{100 \cdot 332}$	$^1/_{1020 \cdot 332}$	0,098
4	$^1/_{200 \cdot 332}$	$^1/_{1100 \cdot 332}$	0,18
5	$^1/_{400 \cdot 332}$	$^1/_{1490 \cdot 332}$	0,27
6	$^1/_{800 \cdot 332}$	$^1/_{2370 \cdot 332}$	0,338
7	$^1/_{1600 \cdot 332}$	$^1/_{4270 \cdot 332}$	0,375
8	$^1/_{3200 \cdot 332}$	$^1/_{8000 \cdot 332}$	0,4

XV.

12 Grm. Nitrobenzol in 1 Liter.

Nr.	Molekularconcentration des Fluoresceïns im Liter		$\frac{b}{a}$
	in der Versuchslös. $= a$	in der Vergleichslös. $= b$	
1	$^1/_{25 \cdot 332}$	$^1/_{1070 \cdot 332}$	0,023
2	$^1/_{50 \cdot 332}$	$^1/_{1070 \cdot 332}$	0,047
3	$^1/_{100 \cdot 332}$	$^1/_{1140 \cdot 332}$	0,088
4	$^1/_{200 \cdot 332}$	$^1/_{1330 \cdot 332}$	0,15
5	$^1/_{400 \cdot 332}$	$^1/_{1890 \cdot 332}$	0,21
6	$^1/_{800 \cdot 332}$	$^1/_{2780 \cdot 332}$	0,29
7	$^1/_{1600 \cdot 332}$	$^1/_{4920 \cdot 332}$	0,33
8	$^1/_{3200 \cdot 332}$	$^1/_{9140 \cdot 332}$	0,35

XVI. Versuch mit Chinin.

8 Grm. Anilin in 1 Liter.

Nr.	Molekularconcentration des Chinins im Liter: in der Versuchslös. = a	in der Vergleichslös. = b	$\frac{b}{a}$
1	$^5/_{422}$	$^1/_{2·56·422}$	0,078
2	$^5/_{2·422}$	$^1/_{3·2·422}$	0,12
3	$^5/_{4·422}$	$^1/_{4·7·422}$	0,19
4	$^5/_{8·422}$	$^1/_{7·8·422}$	0,22
5	$^5/_{16·422}$	$^1/_{12·8·422}$	0,25
6	$^5/_{32·422}$	$^1/_{19·7·422}$	0,32
7	$^5/_{64·422}$	$^1/_{29·8·422}$	0,44
8	$^5/_{128·422}$	$^1/_{51·2·422}$	0,5
9	$^5/_{256·422}$	$^1/_{102·4·422}$	0,5

XVII. Versuch mit Acridin.

Nr.	Molekularconcentration des Acridins im Liter: in der Versuchslös. = a	in der Vergleichslös. = b	$\frac{b}{a}$
1	$^1/_{2155}$	$^1/_{2·96·2155}$	0,34
2	$^1/_{2·2155}$	$^1/_{4·21·2155}$	0,48
3	$^1/_{4·2155}$	$^1/_{6·67·2155}$	0,6
4	$^1/_{8·2155}$	$^1/_{12·8·2155}$	0,63
5	$^1/_{16·2155}$	$^1/_{25·6·2155}$	0,63

Ein drittes Verfahren führt zumeist zur Wahl der gleichen Concentration der Fluorescenzmittel. Es ist schon gesagt worden, dass die Entleuchtung (x) eine Function der Molekularconcentration der Substanz (t) ist und einen constanten Bruchtheil des jeweiligen Leuchtvermögens (L) darstellt. Hält man dieses constant, bezeichnet mit k einen von der Natur des Fluorescenzmittels und der Beimischung abhängigen Faktor, so muss analog dem Extinctionsgesetze gelten die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k \,.\, (L - x)$$

und integrirt

$$k = \frac{1}{t} \, l^n \frac{L}{L - x}.$$

Setzt man bei der Berechnung der zu beurtheilenden Versuchsreihe, weil die Concentration des Fluorescenzmittels sich nicht ändert, $L = 1$ und giebt x in echten Brüchen an, so geht die Gleichung über in

$$k = -\frac{1}{t} ln (1 - x).$$

In diesen Gleichungen müsste L und x aus der Molekularconcentration des Fluorescenzmittels und der Schichtdicke berechnet werden. Die hierfür nöthige Beziehung liess sich indessen im Anschluss an das Extinctionsgesetzt nicht auffinden. Wahrscheinlich ist dieser Mangel an Proportionalität der absorbirten und des Fluorescenzlichtes und die überwiegende Erregung des Letzteren in den ersten der Lichtquelle zugekehrten Schichten zurückzuführen auf Absorption des Fluorescenzlichtes selber, wovon der folgende Versuch Kenntniss giebt.

Wird von zwei Fluoresceïnlösungen ($1 : 10^6$) eine z. B. mit Anilin entleuchtet, so lässt sich im durchfallenden Lichte weder bei directer Beobachtung noch mittelst spectroskopischer Prüfung ein Unterschied wahrnehmen, sofern das die Lösungen treffende Licht nur von einer Seite kommt. Werden dieselben ausser von der Vorderseite noch von oben her belichtet, so compensirt das durch die zweite Lichtquelle in der nicht entleuchteten Lösung erregte Fluorescenzlicht theilweise die rothe Farbe des durchfallenden Lichtes und die entleuchtete Lösung erscheint dieser gegenüber röthlich gefärbt. Umgekehrt haben wir damit zu rechnen, dass das in tieferen Schichten erregte Fluorescenzlicht von der rothen Farbe der vorderen Schichten ausgeglichen wird. Wird ein Probirglas mit verdünnter Fluoresceïnlösung im Sonnenlichte über einem weissen Schirme befestigt, so heben sich auf der äusserst schwach gelb gefärbten Lösung scharf die rothen Schatten vorgeschaltener, schmaler Gegenstände ab.

Setzt man wegen des Fehlens einer einfachen Beziehung statt des Leuchtvermögens die Molekularconcentration des Fluorescenzmittels ein, so nimmt in dessen stärkeren Lösungen k mit steigender Concentration des Zusatzes fallende Werthe an und erst in jener Verdünnung, welche auch nach den vorbeschriebenen Methoden gefunden wurde, wenn Concentration und Leuchtvermögen fast proportional sind, stimmen die ersten

Werthe jeder Reihe miteinander überein. Dass auch dann k abnimmt, sobald die Entleuchtung über 0,65 steigt, beruht vielleicht auf derselben Ursache wie die geringere photochemische Zersetzlichkeit in concentrirterer Lösung.

XVIII. (Acridin).

Grm. Anilin in 1 Liter	Abnahme des Leuchtvermögens in Bruchtheilen der Molekularconcentration des Acridins			k, berechnet aus der Molekularconcentration des Acridins		
	I	II	III	I	II	III
2	0,73	0,3	0,18	60,9	16,6	9,2
4	0,83	0,45	0,35	41,2	13,9	10,1
6	0,86	0,55	0,45	30,5	12,4	9,3
10	0,92	0,72	0,63	23,5	11,8	9,2
15	—	0,82	—	—	10,3	—
16	0,955	—	—	18	—	—

Der Gehalt an Acridinchlorhydrat betrug in Reihe I 0,2 Grm., Reihe II 0,04 Grm., Reihe III 0,008 Grm. im Liter.

XIX. (Fluoresceïn in Wasser).

Grm. Phenol in 1 Lit.	Abnahme des Leuchtvermögens in Bruchtheilen der Molekularconcentration des Fluoresceïns			k, berechnet aus der Molekularconcentration des Acridins		
	I	II	III	I	II	III
0,5	0,4	0,2	—	96	42,3	—
1	0,55	0,35	—	75,5	40,5	—
1,5	0,67	0,46	—	69,5	38,6	—
2,5	0,83	0,53	—	66,5	28,4	—
4	0,91	0,64	0,35	56,6	24	10,1
6	—	0,73	—	—	20,5	—
8	—	0,815	0,57	—	19,8	9,9
10	—	0,865	—	—	18,8	—
12	—	—	0,68	—	—	8,9

Der Gehalt an Fluoresceïn betrug in Reihe I 0,04 Grm., Reihe II 0,002 Grm., Reihe III 0,0002 Grm. im Liter.

XX.

Fluoresceïn $2:10^7$ in Wasser.

Grm. Salicylsäure in 1 Lit.	Abnahme des Leuchtvermögens	k
4	0,2	6,8
8	0,35	6,6
12	0,55	8,1
20	0,7	7,3

XXI. Fluoresceïn in Alkohol.

Grm. Dimethylanilin in 1 Lit.	Abnahme des Leuchtvermögens in Molekularconcentration des Fluoresceïns				k, berechnet aus der Molekularconcentration des Fluoresceïns			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
0,5	0,35	0,2	—	—	105,3	54,0	—	—
1	0,67	0,33	—	—	134,1	48,4	—	—
1,5	0,8	0,42	0,21	—	129,2	43,9	19,0	—
2	—	—	—	0,21	—	—	—	14,3
2,5	0,87	0,57	0,31	—	98,7	40,8	18,0	—
4	0,91	0,7	0,44	0,36	72,8	36,4	17,5	13,5
6	—	0,8	0,57	0,48	—	32,3	17,0	13,2
10	—	—	—	0,67	—	—	—	13,4
11	—	—	0,73	—	—	—	14,4	—
14	—	—	—	0,72	—	—	—	11,0
20	—	—	—	0,81	—	—	—	10,0

Wie leicht ersichtlich, laufen alle drei Verfahren darauf hinaus, das Studium der Absorption in der obersten Schicht concentrirter, fluorescirender Lösungen mit möglichst geringen Hülfsmitteln durchzuführen, und ist die zweckentsprechende Verdünnung nur ein Auseinanderziehen dieser Schicht.

6. Vergleich des spectroskopischen mit dem Fluorescenzverfahren.

Die Untersuchung einer Substanz auf Lichtabsorption durch die Entleuchtung fluorescirender Lösungen liesse sich skizziren mit den Worten: „Ohne Anwendung eines Spectralapparates

wird eine bestimmte Strahlengattung durch das Fluorescenzmittel aus dem Spectrum für die Prüfung herausgelöst, und das sensibilatorische Verhalten des Fluorescenzmittels erübrigt die Verwendung langer Schichten und grosser Substanzmengen." Freilich sind die in solcher Weise erhaltenen Werthe nicht mit denen spectroskopischer Arbeiten direct vergleichbar. Nur soweit es sich um Feststellung von Lichtabsorption schlechthin handelt, decken sich die Resultate. Die durch Fluorescenzherabminderung gefundene relative Grösse derselben entspricht nicht durchaus der spectroskopisch gefundenen. So absorbirt Ferrocyanwasserstoff in mässiger Schicht leicht die Strahlen, welche das Leuchten des Chininbisulfats erregen, Jodwasserstoff dagegen in mässiger Schicht nicht. In Mischung mit Chinin schränken sie beide, Jodwasserstoff in höherem Grade, das Leuchten desselben ein.

XXII.

Die Lösungen enthielten 0,1 Grm. Chininsulfat und 9 Grm Schwefelsäure in 1 Liter.

Grm. Salz in 1 Liter	In Molekularconcentration des Chinins gemessene Abnahme des Leuchtvermögens	
	durch Jodkalium	durch Ferrocyankalium
0,2	0,55	—
0,4	0,7	0,55
0,8	0,8	0,66
1,2	0,87	0,75
2,0	—	0,83

Auch dem Bruchtheil chemisch wirksamen Lichtes entspricht die Entleuchtung nicht. Vermindern doch gleiche Mengen Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff das Leuchten des Chinins in gleicher Stärke, gegenüber Acridin tritt Chlorwasserstoff etwas zurück, und auf Fluorescein wirkt Jodkalium allein. In verdünnter Lösung verfällt nur dieses der photochemischen Zersetzung.

XXIII.

Name	Grm. Säure in 1 Liter	Leuchtabnahme in Molekularconcentration des Acridins
Jodwasserstoff	0,15	0,52
	0,31	0,72
	0,62	0,82
	0,92	0,9
Bromwasserstoff	0,14	0,65
	0,14	0,55[1])
	0,27	0,76
	0,41	0,82
	0,68	0,88
Chlorwasserstoff	0,13	0,3
	0,25	0,45
	0,37	0,53
	0,62	0,66
	1,0	0,74

In äquivalenten Mengen vermindert Jodwasserstoff das Leuchten des Chinins und Acridins am stärksten, Salzsäure am wenigsten.

Zwischen der Stärke der Fluorescenzherabminderung und der spectroskopisch ermittelten Lichtabsorption findet man indessen einen nahen Zusammenhang, wie im Theil II ausgeführt werden wird, sofern man sich auf den Vergleich constitutionell einander nahestehender Körper beschränkt. Denn die durch Fluorescenzmittel gefundene Lichtabsorption farbloser Verbindungen leitet von der spectroskopisch direct beobachteten hinüber zu der jene Körper charakterisirenden Gruppen in den complicirteren, gefärbten Substanzen, zumal den Farbstoffen. In diesen spielt das Chromophor die Rolle, die in

[1]) Die Lösung enthielt 72 Grm. Schwefelsäure im Liter. Durch diesen Versuch wird zahlenmässig die geringe Aufbesserung der Fluorescenz durch Schwefelsäure festgestellt. Würde die Proportion gelten: Verringerung der Acridinsensibilation durch Schwefelsäure zu restirender photochemischer Wirkung wie Zunahme der Fluorescenz zu chemisch ausgenutzter Lichtenergie, so müsste in Anbetracht der geringen Grösse des dritten Gliedes ein winziger Bruchtheil des Lichtes der chemischen Wirkung dienen.

den Gemischen aus farblosen Substanzen und Fluorescenzmitteln den letzteren zugewiesen ist. In welcher Beziehung Grösse der Fluorescenzherabminderung und photochemische Zersetzlichkeit zu einander stehen, wird im Theil III erläutert werden.

Für die Ausarbeitung der Methode maassgebend waren die dem Chemiker gemeinhin zur Verfügung stehenden Apparate und der Wunsch, nur die Richtung der Aenderungen, welche das Lichtabsorptionsvermögen mit einem Wechsel in der Constitution der zu prüfenden Substanzen erleidet, zu ermitteln.

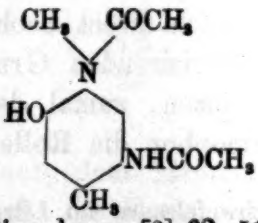
B) Entleuchtungsversuche.

1. Qualitative Versuche.

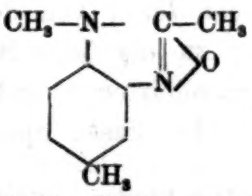
Die Fluorescenz einer 0,02 procent. alkoholischen Lösung des β-Naphtylamins wird durch Anilin und β-Diacetylmethyldiamidokresol[1]) fast nicht, wenig durch Anthracen, kräftig durch β-Naphtol, sehr stark durch Hydrochinon und Methyloxäthenyltoluylenamidin[2]) vermindert.

Auf 0,03 procent. alkoholische Anthracenlösung wirkte Benzol nicht ein — in Benzol löst sich Anthracen ohne leicht wahrnehmbare Fluorescenz auf —, Phenanthren schwach, mässig Methyloxäthenyltoluylenamidin, stark Anilin, Dimethyl-p-toluidin, Hydrochinon, α-Dinitromethylacet-p-toluid.[3]) o-Nitro-p-tolyltrimethylammoniumbromid[4]) hebt die Fluorescenz fast völlig auf.

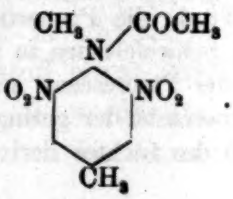
---

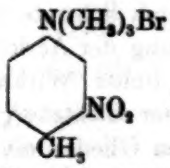
[1]) 

Dies. Journ. [2] 62, 513.

[2]) 

St. v. Niementowski, Ber. 20, 1878.

[3]) 

[4]) 

Ber. 34, 1137.

Naphtionsaures Natrium zeigt das Maximum seiner veilchenblauen Fluorescenz in der Concentration 1:600, nach 1:1500 nimmt das Leuchten wenig, nach 1:3000 deutlich ab; in der Lösung 1:20000 hört das Vorderleuchten auf. Die Verwendung des naphtionsauren Natriums ist sehr beschränkt, da sowohl Spuren Salzsäure als auch Natronlauge die Fluorescenz völlig aufheben. Natriumacetat bezw. Chlorammon stellen sie zum Theil wieder her. Auch Ammoniak vermindert in geringem Grade die Fluorescenz. Das Natriumnaphtionat bildet einen klassischen Fall der Abhängigkeit des Fluorescenzlichtes von dem Dissociationszustande des erregenden Körpers. Der wenig schwächere Schimmer alkoholischer Lösungen gleicher Concentration dürfte wie beim Chininbisulfat in der Verschiebung des Fluorescenzlichtes nach Violett seinen Grund haben. Durch Aether, Essigäther, Glycerin (je 50 Grm. im Liter), Sulfanilsäure (5 Grm.) wird die Fluorescenz in wässriger Lösung nicht, durch Jodkalium (50 Grm.), Weinsäure (25 Grm., mit Ammoniak neutralisirt), Phenol (15 Grm.) äusserst schwach oder nicht, durch Rhodankalium, Ferrocyankalium, Anilin (je 5 Grm.) fast völlig vernichtet. In alkoholischer Lösung bewirkte Benzol (35 Grm.) keine, Chloroform (25 Grm.) keine oder geringe Abnahme, Dimethylanilin (16,5 Grm.) und Jodmethyl (20 Grm.) hoben die Fluorescenz zur Hälfte, p-Tolylmethylnitrosamin fast völlig auf.

2. Quantitative Versuche.

α) Entleuchtung des Fluoresceïns.

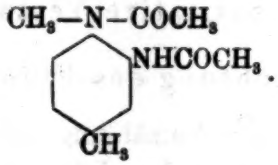
Die in der folgenden Aufzählung mit Stern (*) versehenen Präparate sind in alkoholischer Lösung geprüft worden; die mit Kreuz (†) gezeichneten dürften kaum merklich die Fluorescenz herabmindern. Von 12 Grm. im Liter abweichende Gewichtsmengen sind in Klammern beigefügt. Eine strenge Ordnung der Substanzen nach Gruppen lässt sich nicht durchführen; für den zugewiesenen Platz war ausschlaggebend die Gruppe, derentwegen der Körper geprüft wurde.

Die Fluorescenz wurde nicht herabgesetzt von Natriumthiosulfat, Chlor- und Bromkalium, Arsensäure, Natriumnitrit,

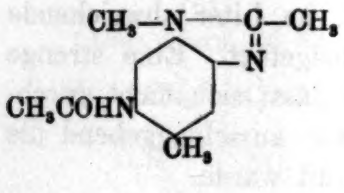
Hydroxylaminchlorhydrat (anorganische Verbindungen); Ligroïn*, Benzol* (Kohlenwasserstoffe); Chloroform*, Jodmethyl*, Jodäthyl* (16 Grm.) (Halogenderivate); Methyl-, Aethyl-, Amyl-, Benzylalkohol; Formaldehyd (1 Grm.), Chloralhydrat, Rohrzucker, Aceton, Benzophenon*† (Aldehyde und Ketone); Ameisen-, Essig-, Trichloressig-, Lävulin-, Benzoë-, Brombenzoësäure (Monocarbonsäuren); Oxalsäure, Bernsteinsäure, Phtalsäure (Dicarbonsäuren); Wein-, Citronensäure (aliphatische Oxypolycarbonsäuren); Aethyläther, Phenetol*, äthylschwefelsaures Kalium, Aethylnitrat*, Essigäther, Chloressigäther*, Acetessigsäureäthylester*, Lävulinsäureäthylester* (Aether und Ester); benzolsulfosaures Kalium; Cyankalium von 96 %; Cyanessigester*, Benzylcyanid*, Benzonitril* (Cyanverbindungen); Harnstoff, Benzamid, Acetanilid* (20 Grm.), α-o-Diacetylmethyltoluylendiamin[1]), Sulfocarbanilid*, Phenylenacetamidin (4 Grm.), N-α-2-Trimethyl-3-acetylamidobenzimidazol*[2]) (Säureamide, Säureanilide, Amidine); Allylalkohol†, Zimmtsäure†, Anethol*†, Safrol*†[3]), Isosafrol*†[4]) (aliphatisch-ungesättigte Verbindungen); Schwefelkohlenstoff*, Aethylaminchlorhydrat, Hexamethylbenzidinchlorhydrat†, Benzoïnoxim*†, p-Tolylmethylnitrosamin*†; Pyridin; Gelatine, Eiweiss (photographische Schichtträger); geprüft wurde in stark ammoniakalischer Fluoresceinlösung 8 : 10^7.

---

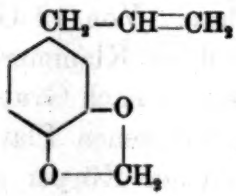
[1]) Dies. Journ. [2] **62**, 514.



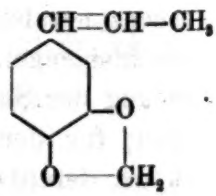
[2]) Ber. **31**, 2517.



[3])



[4])



XXIV.

Nr.	Substanz	Grm. in 1 Liter	Leuchtabnahme in Bruchtheilen d. Fluoresceïnconcentration	Gruppenbezeichnung
1	Rhodanammonium	16	0,5	Gesättigte aliphatische Verbindungen.
2	Ferrocyankalium	12	0,2	
„	„	24	0,4	
3	Kaliumxanthogenat*	12	0,5	
4	Methylenjodid*	„	0,2	
5	Jodoform*	„	0,9	
6	Brenztraubensäureäthylester . .	15	0,2	
7	Amylnitrit*	12	0,3	
8	Nitrocellulose*[1]	10	0,15	
9	Nitrobenzol*	12	0,6	Nitrokörper.
10	m-Dinitrobenzol*	„	0,85	
11	m-Nitrobenzoësäure	„	0,5	
12	o-Nitrobenzoësäure	„	0,4	
13	o-Nitrobenzoësäuremethylester*[2]	„	0,65	
14	α-Dinitromethylacet-p-toluid* . .	„	0,6	
15	o-Nitrobenzonitril*	„	0,85	
16	Anilin	4	0,58	Aromatische Basen.
„	„	8	0,77	
„	„	12	0,85	
„	Anilin*	„	0,5	
„	Anilin* (geprüft gegen alkoholische Testlösung)	15	0,59	
17	Dimethylanilin*	12	0,63	
18	Diäthylanilin*	„	0,57	
19	p-Toluidin*	15	0,6	
20	Dimethyl-p-toluidin*	12	0,63	
21	p-Dimethylamidobenzoësäure . .	„	0,5	
22	o-Toluidin*	„	0,55	
23	Anthranilsäuremethylester* . .	„	0,3	
24	Sulfanilsäure	„	0,5	
25	o-Acetylamidodimethylanilin*[3] .	„	0,32	

[1]) 10 Ccm. 2 procent. Collodium wurden mit Alkohol-Aether, Fluoresceïnlösung und Ammoniak zu 20 Ccm. aufgefüllt.

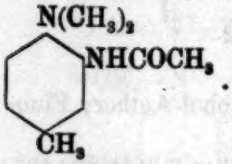
[2]) Inzwischen von H. und E. Erdmann dargestellt. D.R.P. 120120.
0,2337 Grm. Substanz gaben 16,35 Ccm. N bei 24° und 756,6 Mm.

Berechnet für $C_8H_7O_4N$:	Gefunden:
N 7,73	7,80 %.

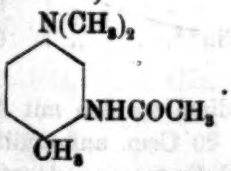
[3]) Ber. 32, 1668.

Nr.	Substanz	Grm. in 1 Liter	Leuchtabnahme in Bruchtheilen d. Fluoresceïnconcentration	Gruppenbezeichnung
26	m-Acetylamidodimethyl-p-toluidin*[1]	15	0,3	
27	o-Acetylamidodimethyl-p-toluidin*[2]	„	0,5	
28	m-Diacetyldiamidodimethyl-p-toluidin[3]	12	0,6	
29	o-Diacetyldiamidomethyl-p-toluidin[4]	5,2	< 0,1	Aromatische Basen.
30	o-p-Diacetyldiamidodimethylanilin[5]	12	0,83	
„	„ „	15	0,35	
31	Tetramethyldiamidotriphenylmethan* (Malachitgrünleukobase)	12	0,5	
32	Benzidin (käuflich)*	„	0,7	
33	Diphenylamin*	„	0,7	
34	p-Nitranilin*	„	0,6	
35	Phenol	„	0,7	
„	Phenol*	15	0,25	
36	Tribromphenol*	12	0,6	
37	Salicylsäure	„	0,55	Phenole.
38	β-Methyldiacetyldiamido-m-kresol (vgl. S. 292)*	15	0,3	
39	Salicylsäuremethylester*	12	0,15	
40	Naphtalin*	„	0,1	
41	α-Naphtylamin*	„	0,6	
42	Natriumnaphtionat	15	0,55	Condensirte Benzolringe.
43	β-Naphtylamin	12	0,6	
44	α-Naphtol*	12	0,45	
45	β-Naphtol*	„	0,45	
46	α-Acetnaphtalid*	15	0,1	

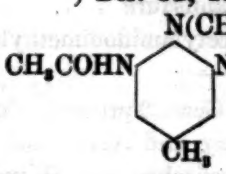
[1]) Ber. 28, 3043:



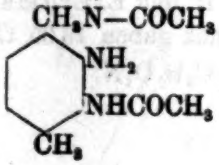
[2])



[3]) Ber. 31, 2520:



[4]) Dies. Journ. [2] 62, 517:



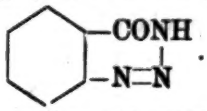
[5]) Ber. 29, 1054.

Nr.	Substanz	Grm. in 1 Liter	Leuchtabnahme in Bruchtheilen d. Fluoresceïnconcentration	Gruppenbezeichnung
47	α-Naphtyltrimethylammoniumjodid[1]	12	0,2	Condensirte Benzolringe.
48	Anthracen (15 Ccm., kalt gesättigter alkoholischer Lösung)*		fast 1	
49	Azimidobenzol	10	0,2	Verbindungen mit Stickstoffketten.
50	Amidoazimidobenzolchlorhydrat (in 50 procent. Alkohol)	12	0,8	
51	Benzazimid[2]	„	0,5	
52	Diazoamidobenzol*	„	fast 1	
53	m-Acetylamido-p-tolyltrimethylammoniumjodid[3]	15	0,4	Aromatische Ammoniumsalze.
54	o-Nitro-p-tolyltrimethylammoniumbromid	2,5	0,45	
55	m-Nitro-p-acetylamidophenyltrimethylammoniumjodid	2,5	0,57	
56	Methyloxäthenyltoluylenamidin (vgl. S. 292)	15	< 0,1	
57	Dimethylphenylenharnstoffcarbonsäure[4]	12	0,5	
58	Phenyläthenylamidoxim	„	0,55	
59	Benzil*	„	0,5	

m-Phenylendiamin, Tetramethyl-m-phenylendiamin, Hydrochinon und die Reductionsprodukte des α- und γ-Dinitromethylacettoluids[5]) heben schon in geringer Menge die Fluorescenz fast völlig auf.

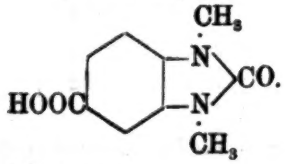
[1]) Erniedrigt wie Nr. 53 die Fluorescenz vermuthlich nur als Jodid. 15 Grm. Jodkalium setzten die Fluorescenz um 0,44 herab.

[2]) Frerichs, Weddige, dies. Journ. [2] **35**, 264; **48**, 92:



[3]) Ber. **34**, 1137.

[4]) Ber. **32**, 2183:



[5]) Dies. Journ. [2] **62**, 516.

b) Entleuchtung des Acridins.

Acridin soll durch Fällen seiner verdünnt salzsauren Lösung mit concentrirter Salzsäure gereinigt werden. Besser löst man das Chlorhydrat in heissem Alkohol und fällt mit heissem Benzol, saugt nach dem Erkalten ab, wäscht mit Benzol und presst scharf; das Salz ist dann schwefelgelb. Die stärkste Fluorescenz zeigte eine Acridinchlorhydratlösung 1:5000; geprüft wurde in einer Lösung 1:25000.

Ohne Einwirkung[1]) waren Chloroform*, Aethylenbromid*, Aethylnitrat*; Glycerin; Formaldehyd, Aceton; Weinsäure, Citronensäure; Chloressigester*, Malonsäurediäthylester*, Acetessigsäureäthylester*, Lävulinsäureäthylester*; Cyanessigester†*, Benzoësäureäthylester*, Benzoësäure*, Benzol*, Pyridin.

XXV.

Nr.	Substanz	Grm. in 1 Lit.	Leuchtabnahme in Bruchtheilen der Acridinconcentration	Gruppenbezeichnung
1	Jodmethyl*	5	0,9	Gesättigte aliphatische Verbindungen.
2	Ferrocyankalium	„	>0,9	
3	Schwefelkohlenstoff* . . .	15	0,4	
4	Brenztraubensäureäthylester*	„	0,25	
5	Amylnitrit	„	0,5	
6	Oxalsäure	30	0,1 (?)	
7	Nitrobenzol*	12	0,7	Nitrokörper.
8	m-Dinitrobenzol*	5	0,87	
9	o-Nitrobenzoësäure* . . .	12	0,7	
10	m-Nitrobenzoësäure* . . .	„	0,8	
11	o-Nitrobenzoësäuremethylester*	„	0,8	
12	α-Dinitromethylacet-p-toluid*	„	0,83	
13	Anilin	4	0,45	Aromatische Basen.
„	„	8	0,65	
„	„	12	0,77	
14	Methylanilin	4	0,35	
15	Dimethylanilin	5	0,25	
„	„	12	0,45	

[1]) Fluorammonium setzt im Gegensatze zu den anderen Haloïdsalzen die Fluorescenz nicht herab; 2,3 Grm. Wasserstoffsuperoxyd im Liter um 0,4

Nr.	Substanz	Grm. in 1 Lit.	Leuchtabnahme in Bruchtheilen der Acridinconcentration	Gruppenbezeichnung
16	Diäthylanilin	15	0,1	
„	„	30	0,25	
17	p-Toluidin	5	0,9	
18	Methyl-p-toluidin	4	0,7	
19	Dimethyl-p-toluidin	5	0,55	
„	„ „	15	0,75	
20	o-Toluidin	4	0,8	Aromatische Basen.
21	Anthranilsäuremethylester .	4	0,85	
22	Sulfanilsäure	5	0,55	
23	m-Acetylamidodimethyl-p-toluidin	„	0,83	
24	o-Acetylamidodimethyl-p-toluidin	„	0,87	
25	Di-m-diacetyldiamidodimethyl-p-toluidin	4	0,4	
26	Phenol	1,25	0,88	
„	„	0,5	0,7	
27	Salicylsäure*	1,25	0,8	
28	Salicylsäuremethylester* . .	4	0,8	Phenole.
29	β-Methyldiacetyldiamido-m-kresol*	10	0,9	
30	Hydrochinon	0,5	0,78	
31	Benzaldehyd*	15	0,4	Aromatische Aldehyde u. Ketone.
32	Benzophenon*	„	0,55	
33	Benzoïn*	12	0,6	
34	Benzil*	„	fast 1	
35	Allylalkohol	„	0,1 (?)	Ungesättigte Verbindungen.
36	Zimmtsäure*	15	0,85	
37	Anethol*	„	>0,9	
38	Azimidobenzol	10	>0,9	Condensirte Ringgebilde.
39	α-Acetnaphtalid*	4	0,88	
40	Chinolin	16	0,5	
41	Benzylalkohol	12	0,5	
42	Phenetol*	„	>0,9	
43	Phenylsenföl*	„	fast 1	
44	Methyloxäthenyltoluylenamidin	5	0,9	
45	p-Methylnitrosamidobenzoësäure*	2,5	0,89	
46	o-Nitro-p-tolyltrimethylammoniumsulfat	2,5	0,82	

c) Entleuchtung des Chininbisulfats.

Die Fluorescenz setzten nicht herab Chloroform*[1]), Aethylnitrat*; Aethylalkohol, Glycerin; Formaldehyd, Aceton, Milchzucker; Ameisensäure, Trichloressigsäure, Lävulinsäure, Fluorbenzoësäure*, Weinsäure, Phtalsäure*, benzolsulfosaures Kalium; Essigester, Chloressigester*, Acetessigester*, Lävulinsäureester*, Oxalsäureester*, Malonsäureester*; Cyankalium von 96 %, Cyanessigester*, Benzylcyanid*, Benzonitril*†; Benzamid, Benzylalkohol, Pyridin, Hyoscyamin, Atropin.

XXVI.

Nr.	Substanz	Grm. in 1 Lit.	Leuchtabnahme in Bruchtheilen der Chininconcentration	Gruppenbezeichnung
1	Jodmethyl*	6	0,6	
2	Nitrobenzol	1,6	0,75	Nitrokörper.
3	o-Nitrobenzoësäure	„	0,8	
4	m-Nitrobenzoësäure . . .	„	0,7	
5	Anilin	5	0,35	
6	Methylanilin	4	0,15	
7	Dimethylanilin	15	0,15	
8	Diäthylanilin[2])	30	0	
9	p-Toluidin	5	0,6	
10	Methyl p-toluidin	4	0,3	
11	Dimethyl-p-toluidin . . .	5	0,2	
12	o-Toluidin	4	0,45	Aromat. Basen.
13	Anthranilsäuremethylester[3])	4	0,85	
14	Tetramethyldiamidotriphenylmethan	8	0,4	
15	Sulfanilsäure	5	0,35	
16	o-Acetylamidodimethylanilin	12	0,2	
17	m-Acetylamidodimethyl-p-toluidin	5	0,2	
18	o-Acetylamidodimethyl-p-toluidin	„	0,4	

[1]) Die Behauptung W. N. Hartley's (Proc. Chem. Soc. **1892**, 188), dass Chloroform die Fluorescenz des Chininbisulfats aufhebt, kann ich wegen wiederholter, gegentheiliger Beobachtung nicht bestätigen.

[2]) Das Vorderleuchten ist in der Mischung wieder hergestellt.

[3]) Die Lösung zeigte stark die violette Fluorescenz des Esters.

Nr.	Substanz	Grm. in 1 Lit.	Leuchtabnahme in Bruchtheilen der Chininconcentration	Gruppenbezeichnung
19	Di-m-diacetyldiamidodimethyl-p-toluidin	4	0,1	Aromat. Basen.
20	Diphenylamin	„	0,8	
21	Phenol	2,5	0,78	
22	Salicylsäure	„	0,75	Phenole.
23	Salicylsäuremethylester* .	4	0,4	
24	Methyldiacetyldiamido-m-kresol*	4	0,3	
25	Naphtalin*	12	0,8	Condensirte Ringgebilde.
26	α-Acetnaphtalid*	4	0,73	
27	Chinolin	4	0,75	
28	Phenylenacetamidin . . .	8	0,6	
29	Allylalkohol	48	0,1 (?)	Aliphatisch-ungesättigte Verbind.
30	Safrol*	12	0,85	
31	Isosafrol*	„	0,85	
32	Benzoïnoxim	4	0,25	
33	Phenyläthenylamidoxim . .	„	0,25	
34	o-Nitro-p-tolyltrimethylammoniumsulfat	2,5	0,9	

Die Uebereinstimmung der Prüfungen mit Chininbisulfat ist in hohem Grade von der Intensität des erregenden Lichtes abhängig. In Anbetracht der schwachen Fluorescenz würde sich directes Sonnenlicht empfehlen, das für Arbeiten mit Fluoresceïn eher lästig ist. Entleuchtete Flüssigkeiten, die mit Substanzen verwandter Constitution erhalten sind, müssen auch unter einander verglichen werden. — Eine geringe Abnahme der Leuchtintensität bewirkt Oxalsäure, demnächst kommen Brenztraubensäureäthylester, Benzaldehyd, Benzophenon, Schwefelkohlenstoff, Tetramethyl-m-phenylendiamin, Methyloxäthenyltoluylenamidin; noch stärker wirken Anethol, Ferrocyankalium, Hydrochinon, Rhodanammon und vor allem Diazobenzolsulfosäure.

II. Controllversuche und Schlüsse aus den Entleuchtungen.

A) Substanzen, welche die Fluorescenz nicht vermindern.

Nach den Entleuchtungsversuchen bewirken die Alkyl-, Carboxyl-, Carboxalkyl-, Sulfo- und Acidylamidogruppe, das Chlor und Brom überhaupt und nur in aliphatischen Verbindungen Hydroxyl, Oxalkyl, Amido, Carbonyl und Formyl, wenn sie nur einmal in der Verbindung sich finden oder wenigstens nicht benachbart sind, keine so starke Lichtabsorption, dass dieselbe durch Fluorescenzherabminderung sich geltend mache, bezw. absorbiren sie nicht Licht in dem hier studirten Gebiete, das durch die Strahlengattungen begrenzt ist, welche das benutzte Fluorescenzmittel aufnimmt. Vermindern doch Phenetol, Safrol, Chlor- und Bromkalium das Leuchten des Fluoresceïns nicht, während sie die Fluorescenz des Chinins und Acridins in hohem Maasse einschränken; andererseits sind die Haloïdsalze auf Natriumnaphtionat und das Diäthylanilin auf Chinin ohne Einwirkung. Die räumliche Begrenzung des Absorptionsgebietes selbst solcher Verbindungen, welche sich nicht durch scharfe Absorptionsbanden auszeichnen, erklärt wohl auch, dass Aethyläther, welcher nach A. Richardson und E. C. Fortey[1]), sowie Berthelot[2]) im Sonnenlichte bei Luftzutritt oxydirt wird, die Fluorescenz nicht vermindert. Zunächst dürfte indessen das Fehlen einer constitutionellen Eigenthümlichkeit die Indifferenz gegen sämmtliche, hier verwendete Fluorescenzmittel bedingen.

B) Die Fluorescenz vermindernde Substanzen.

Stadien der Lichtabsorptionsfähigkeit. Allgemein dürfte zur Lichtabsorption an sich eine Gruppe genügen, in der die Atomschwingungen synchron sind mit einigen Aetherschwingungen, welche von ihnen ausgelöscht werden, und weiter dürfte, sofern es sich um Verbindungen handelt, die aus C,

[1]) Journ. Chem. Soc. **69**, 1349 (1896).
[2]) Compt. rend. **129**, 627 (1899).

O, H und N bestehen, die durch Fluorescenzverminderung kenntliche Lichtabsorption mindestens zweier Gruppen benöthigen, wie eine Durchsicht der Tabellen lehrt, während erst drei (Ringgebilde, Chromophor, auxochrome Gruppe) bekanntlich die Grundlage eines Farbstoffes abgeben. Diese drei Theile enthalten alle Farbstoffe, welche aus den sogenannten Organogenen sich aufbauen. Farbige Elemente (Jod, Schwefel) vertreten in photochemischer Hinsicht Ringgebilde und eine zweite lichtabsorbirende Gruppe. Die durch Fluorescenzmittel erkannte Lichtabsorption steht daher, wie schon oben gesagt, in der Mitte zwischen der spectroskopisch beobachteten und derjenigen, welche die Farbstoffe zeigen; in den farblosen Körpern fehlt im Vergleich zu Letzteren das Chromophor.

Die Eigenartigkeit des Verfahrens liess eine Controlle wünschenswerth erscheinen. Soweit sich diese allgemein auf Lichtabsorption beschränkt, können farblose Substanzen durch photochemische Zersetzung geprüft werden; andererseits müssen, da die Absorption an bestimmte Gruppen gebunden ist und mit deren Aenderung variirt, die gleichen Gruppen die ihnen eigenthümliche Absorption auch solchen Körpern zuertheilen, welche ein Chromophor enthalten und Strahlen des sichtbaren Spectrums aufnehmen; sie werden deren Farbkraft steigern und das Absorptionsspectrum wird den aus den Entleuchtungsversuchen vorauszusagenden Verschiebungen unterliegen. Neben Belichtung wird das Studium gefärbter Metallsalze und der organischen Farbstoffe das Beweismaterial liefern.

1. Controlle durch Belichtung.

Als photochemisch empfindlich genugsam bekannt sind nachstehende Substanzen: Aromatische Nitrokörper[1]), Ketone[2])

---

[1]) Ciamician und Silber, Ber. **19**, 2900 (1886); Atti [5] **10**, 1, 228 (1901).

[2]) Ciamician und Silber, Ber. **33**, 2911 (1900): Benzophenon giebt im Lichte mit Alkohol Benzpinakon, bei 300° nach W. Kerp Benzhydrol (Ber. **28**, 1476 (1895); Atti R. Akad. d. Linc [5] **10**, 1, 92 (1901); E. C. Fortey, J. Chem. Soc. **75**, 871 (1899); Klinger, Ann. Chem. **249**, 137 (1899).

Phenole[1]), Diazokörper[2]), Zimmtsäure, Styrol[3]), Phenanthren, Anthracen und Derivate[4]), Jodoform[5]), Amylnitrit[6]), Rhodanammon[7]), Schwefelkohlenstoff[8]). Anilin zersetzte sich im Lichte in verdünnter Lösung auch, wenn es aus thiophenfreiem Benzol gewonnen war und zwar stärker in alkalischer als in saurer Lösung.

Bei manchen Zersetzungen dürfte das Alkali des Glases neben der diesem anhaftenden Feuchtigkeit eine Rolle spielen, z. B. zur Braunfärbung des Hydrochinons und der intensiven Gelbfärbung der Pikrinsäure beitragen. Aus der an den Wandungen des Pulverglases locker haftenden Säure liess sich durch wiederholtes Lösen in warmem Aceton und fractionirtes Fällen mit siedenden Ligroin eine geringe Menge stark gelbgefärbter Substanz und sehr helle, aber nicht völlig weisse Säure gewinnen, Erstere enthielt Natron. Pikrinsäure zersetzt sich auch, wenn sie im Exsiccator über Kali und Schwefelsäure den Sonnenstrahlen zwischen Glasplatten ausgesetzt wird, die mit Säure behandelt, gespült und getrocknet sind. Die Bräunung beschränkt sich auf die Oberfläche. Dem Eisenhydroxyd, das sich aus einer belichteten ammoniakalischen Ferrocyankaliumlösung abscheidet, sind glänzende Flitter (Glas laut Analyse und mikroskopischer Prüfung) beigemengt.

Oxalsäure. Bereits E. Duclaux hat die Bedeutung gleichgeformter Gefässe, gleicher Mengen Lösung und deren gleicher Concentrirung für das Studium der Photooxydation der Oxalsäure erkannt. Nach Gillot[9]) liegt lediglich eine

---

[1]) A. Kohn, A. F. Fryer, J. Soc. Chem. Ind. 12, 107; Bach, Mon. scient. [4] 8, 508.

[2]) A. G. Green, C. F. Cross, E. J. Bevan, Ber. 23, 3131 (1890); A. Feer, D.R.P. 53455, A.-G. für Anilinfarbenfabr., Berlin, D.R.P. 82239; M. Schoen, D.R.P. 111416; O. Ruff, V. Stein, Ber. 34, 1668 (1901).

[3]) G. Lemoine, Compt. rend. 129, 719 (1899); J. Bertram, R. Kürsten, dies. Journ. [2] 51, 316 (1895); A. Jorissen, J. de Pharm. de Liège 7, 185 (1901).

[4]) W. R. Orndorff, C. L. Bliss, H. A. Megraw, Am. Chem. J. 18, 453 (1896), 32, 152 (1899).

[5]) C. Schuyten, Bull. acad. roy. Belg. [3] 38, 125 (1900).

[6]) Tyndal,

[7]) Liesegang, Arch. f. wiss. Phot. 2, 110.

[8]) Compt. rend. 126, 1060 (1898).

[9]) Bull. acad. roy. Belg. 1900, S. 744.

Beschleunigung der auch im Dunklen verlaufenden Reaction durch das Licht vor, der ebenso das Ammoniumoxalat unterworfen ist. W. P. Jorissen[1]) wollte anfangs verdünnte Oxalsäurelösungen durch Schwefelsäure widerstandsfähiger machen; später[2]) vertrat er die Ansicht, dass Schwefelsäure die Oxydation der Oxalsäure im Lichte beschleunige. Bereits 1885 hat de Vries[3]) geäussert, bei der photochemischen Zersetzung der Oxal-, Aepfel- und Weinsäuresalze möchten nicht diese, sondern die aus ihnen durch Hydrolyse abgespaltenen Säuren derselben unterliegen. Mit dieser Auffassung stimmt das Ergebniss meiner Versuche überein.

α) Flaschen mit engem Hals und Glasstopfen, welche zur Vermeidung von Pilzvegetation mit concentrirter Schwefelsäure und frisch aufgekochtem, destillirtem Wasser gespült waren, wurden mit $\frac{n}{10}$-Oxalsäurelösung (I und II, Titer 25 Ccm. — 25,45 Ccm. Permanganatlösung, aus reinem Salz bereitet) bezw. nach dem Uebersättigen mit Ammoniak (III 0,38% = 2,23 Aeq. NH_3, Titer 25 Ccm. = 24,75 Ccm. Permanganat) beschickt und Flasche I in's Dunkle, II und III an ein nach Süden gerichtetes Fenster in die Sonne gestellt (16. August). In Flasche II verblieb höchstens 0,5, in III 3 bis 4 Ccm. Luft. Am 29. September wurde als Titer gefunden: 25,55 (I), 25,06 (II), 24,83 (III) Ccm. Permanganat. Der Anstieg im Titer der im Dunklen gestandenen und der ammoniakalischen Lösung ist gleich (0,1 bezw. 0,08 Ccm.) und rührt vom Zurückgehen der Permanganatlösung her. Die saure, belichtete Lösung hatte dagegen um 0,49 Ccm. = 1,9% abgenommen.

β) Flaschen mit engem Hals und Glasstopfen zu 200 Ccm. wurden auf photochemische Gleichwerthigkeit geprüft, indem je 50 Ccm. einer Lösung, die 3 Grm. Jodkalium und 9 Grm. Schwefelsäure im Liter enthielt, Ende Mai von 11 Uhr bis 1 Uhr 5 Min. in denselben den Sonnenstrahlen ausgesetzt und nach dem Abkühlen je 25 Ccm. mit $\frac{n}{1000}$ Thiosulfat titrirt wurden. Die Flaschen wurden mit concentrirter Schwefelsäure und

[1]) Maandbl. natuurw. 22, 100 (1898).
[2]) Z. angew. Ch. 1899, 521.
[3]) Rec. trav. chim. 3, 365.

destillirtem Wasser gespült, in gleicher Weise wie die Kölbchen mit $\frac{n}{20}$ Oxalsäure beschickt, die verschiedene Beimischungen enthielt, und unter halbwöchigem Umsetzen vom 29. Mai bis 31. Juli belichtet.

XXVII.

Flasche Nr.	11	20	22	35	65	86	91
Ccm. Thiosulfat	15,61	15,73	15,4	15,65	15,47	15,7	15,6
Beimischung	0	1 Aeq. Soda	4 Aeq. Soda	1 Aeq. H_2SO_4	2 Aeq. H_2SO_4	4 Aeq. H_2SO_4	17,4 Grm. K_2SO_4 in 1 Lit.
Ccm. $KMnO_4$	13,1	14,66	24,82	7,44	14,34	12,24	12,5

Im Dunklen in einer Glasstopfenflasche aufbewahrte $\frac{n}{10}$ Oxalsäure gab die Titer: 25 Ccm. = 24,95 bezw. 24,8 Ccm. Permanganat; eine gleichzeitig in Licht gesetzte $\frac{n}{10}$ Lösung: 25 Ccm. = 21,1 Ccm. (Nr. 62).

Dass die Lösung Nr. 35 ihren Gehalt an Oxalsäure weitgehend eingebüsst hat, möchte ich eher auf die Thätigkeit von Mikroorganismen als auf den Einfluss der Schwefelsäure zurückführen, zumal die erhaltenen Zahlen sich nicht in einer gleichmässigen Reihe bewegen, wie gelegentlich der Versuche mit Jodwasserstoff beobachtet wurde. Auf keinen Fall schützt Schwefelsäure die Oxalsäure vor der Photooxydation, aber auch ihr fördernder Einfluss ist nicht bedeutend. Alkali dagegen schränkt die Lichtwirkung ein, weniger in der neutralen Lösung wegen der Hydrolyse des Natriumoxalats, auf welche de Vries bereits hingewiesen, als in der mit Alkali stark übersättigten. Für den analytischen Gebrauch dürften sich daher ammoniakalische Oxalsäurelösungen empfehlen. Ob die grössere Haltbarkeit alkalischer Lösungen auf einer Aenderung der Lichtabsorption beruht, indem die $(COO)_2$ — Jonen mehr Licht durchlassen als elektrolytisch nicht dissociirte Oxalsäure und nur der letztere Antheil der Photooxydation verfällt, oder ob die alkalische Lösung an sich haltbarer ist, diese Frage bleibt offen.

γ) Auch die photochemische Empfindlichkeit der Oxalsäure steigt mit der Verdünnung (Nr. 11 und 62) und nach dem folgenden Versuche üben die vorgelagerten Schichten eine Schutzwirkung aus. 50 Ccm $\frac{n}{40}$ Oxalsäure wurden in Flaschen mit Glasstopfen zu 75 Ccm. vom 24. März bis zum 24. Mai belichtet, deren eine in ein Becherglas mit destillirtem Wasser, die andere in $\frac{n}{40}$ Oxalsäure gesenkt war. Das verdampfte Wasser wurde von Zeit zu Zeit ersetzt. Titer: 0,13 bezw. 6,21 Ccm. Permanganat = 1,04 bezw. 49,68 %. Die Lichtwirkung wird daher mit der Auffangefläche für Licht steigen, mit zunehmender Schichtdicke oder bei gleicher Schichtdicke mit zunehmender Concentration fallen. Diesen Beobachtungen würde die Forderung Duclaux' gleicher Form der Gefässe und Concentration Rechnung tragen, wennschon der genannte Forscher bei ihrer Aufstellung gleichen Luftzutritt im Auge hatte.

Eine Lösung des Methyloxäthenyltoluylenamidins bräunt sich schon nach wenigen Tagen im Lichte, seine amidirten Derivate und deren Salze fest oder in Lösung nach wenigen Stunden. Die Zersetzung alkoholischer 1 procent. Lösungen des Phenylsenföls und Tribromphenols ist gering, aber unverkennbar. 0,5 procent. Lösungen des o-Nitro-p-tolyltrimethylammoniumbromids, von denen eine 2 % Schwefelsäure, die andere 0,2 % Ammoniak enthielt, wurden vom 1. Mai bis zum 10. Juli belichtet. Beide Flüssigkeiten hatten die Farbe verdünnter Eisenrhodanidlösungen angenommen, die ammonikalische war mehrmals dunkler gefärbt als die saure. Weder hatte sich Nitrodimethyltoluidin noch Nitrokresol gebildet, da Aether aus alkalischer bezw. saurer Lösung diese Körper nicht aufnahm.

2. Controle durch Combination zu gefärbten Substanzen.

a) Metallsalze.

In einer seiner fesselnden, im Prometheus erschienenen Abhandlungen hat O. N. Witt den Bau organischer Farbstoffe durch Vergleich derselben mit dem Kupfersulfat dem Verständnisse des Laien nahe gebracht; das Kupfer sollte in diesem die Stelle des Chromophors der Farbstoffe vertreten.

Nutzen wir diesen Gedanken für das Studium defluorescirender[1]) Gruppen! Im Anfange dieses Theiles wurde ausgeführt, dass der Bau der Verbindungen, welche ihre Lichtabsorption verrathen durch die Fähigkeit, die Fluorescenz zu vermindern, und der Bau gefärbter Körper sich durch das Fehlen des Chromophors in den ersteren unterscheiden. Führen wir jetzt ein Metallchromophor in einige der Säuren ein, welche die Fluorescenz herabsetzen, so müssen farbkräftigere Salze entstehen, als jene sind, deren Säuren die Fluorescenz nicht zu beeinträchtigen vermögen. Ferner werden wir in Abschnitt 2b erkennen, dass mit der Einführung die Defluorescenz modificirender Gruppen in Farbstoffe ein Farbenwechsel verbunden ist, der mit dem Verhalten jener Gruppen zu fluorescirenden Lösungen harmonirt.

Soret und Rilliet (l. c.) fanden, dass von den Haloidsäuren Jodwasserstoff am stärksten, Salzsäure am wenigsten Licht absorbirt. Gegenüber Chinin zeigten die Säuren bei gleicher Menge gleiches Defluorescenzvermögen, gegen Acridin trat die Salzsäure zurück und Fluoresceïn büsste nur durch Jodwasserstoff von seiner Leuchtkraft ein. Mit diesen Thatsachen in Uebereinstimmung sind Jodide am dunkelsten, Chloride am hellsten gefärbt. Es genüge an die Haloidsalze des Silbers, Quecksilbers und Bleis zu erinnern!

Der Ferrocyanwasserstoff schränkt die Fluorescenz aller geprüften Lösungen ein, und die prächtige Farbe vieler seiner Metallsalze hat ihn zu einem beliebten Reagens gemacht. Uebertroffen wird sein Defluorescenzvermögen vom Rhodanwasserstoff, dessen kirschrothes Ferri-, grünes Kupfer- und blaues Cobaltsalz wohl bekannt sind. Auch die Farbe der Lösungen von Uranylnitrat, Chromalaun und Nickelsulfat wird verstärkt, wenn man denselben Rhodanammonium beimischt. Es empfiehlt sich, Spuren Eisenrhodanid den letzten beiden Lösungen durch Ausschütteln mit Aether zu entziehen. Das Doppelsalz $Bi(CNS)_3$, 3 KCNS ist nach L. Vanino und O. Hauser[2]) ziegelroth. Schweflige Säure, welche gleichfalls

---

[1]) Unter „Defluorescenz" ist sowohl Verminderung wie auch völlige Aufhebung der Fluorescenz verstanden, ohne dass im Einzelfalle ein Unterschied zwischen beiden gemacht wird.

[2]) Z. f. anorg. Ch. 28, 219 (1901).

die Fluorescenz des Chinins und Acridins vermindert, löst aufgeschlämmtes Eisenhydroxyd nach J. Meyer[1]) zunächst mit tiefrother Farbe, bevor die Umsetzung zu Ferrosulfat erfolgt. Die durch Schwefelwasserstoff erzielte Defluorescenz findet ihr Gegenstück in der intensiven Färbung der Sulfide. In neuem Lichte erscheinen uns die intensiven Färbungen der Phenole, Ketoxime und Amidoxime mit Eisenchlorid. Uranylnitrat reagirt mit den gleichen Verbindungen, während Kupferchlorid nur mit den Oximen grüne bezw. braune Lösungen gab, und Cobaltchlorid nur mit dem Phenyläthenylamidoxim eine rothviolette trübe Lösung in Alkohol gab, die beim Ueberschichten mit Aether an der Berührungsstelle sich stark blau färbte. Die Xanthogensäure hat den Namen von ihren gelben, schwerlöslichen Kupfersalzen erhalten.

b) Organische Verbindungen.

α) **Wirkung der einzelnen Gruppen in defluorescirenden Substanzen.**

Vermehrung defluorescirender Gruppen steigert die Wirkung des Zusatzes. Als Beispiele seien genannt[2]) Methylenjodid, Jodoform (Tab. 24 Nr. 4, 5) Anthracen (Tab. 24 Nr. 48—40), Diphenylamin (Tab. 24 Nr. 33—16), Tetramethyl-m-phenylendiamin, m-Dinitrobenzol (Tab. 24 Nr. 10—9 und Tab. 25 Nr. 8—7) und Hydrochinon (Tab. 25 Nr. 30—26).

Ebenso steigert die Einführung von Methyl in o- und p-Stellung des Kernes die Absorptionsfähigkeit zumal gegenüber den stärker brechbaren Strahlen (Tab. 24 Nr. 22—16 d, Tab. 25 Nr. 17, 20—13 a, Nr. 19—15, Nr. 18—14, Tab. 26 Nr. 9, 12—5, Nr. 11—7).

Hingegen wird durch Methylirung der Seitenkette des Anilins und p-Toluidins deren Absorptionsfähigkeit für grünes Licht gesteigert, für violettes wenig, für ultraviolettes stark geschwächt. (Tab. 24 Nr. 17, 18—16 d, Nr. 20—19, Tab. 25 Nr. 14, 15—13, Nr. 18, 19—17, Tab. 26 Nr. 6, 7—5, Nr. 10, 11—9);

---

[1]) Ber. 34, 3606 (1901).

[2]) Die Nummern der Substanzen, im Vergleich zu welchen das Defluoreseenzvermögen durch Einführung bestimmter Gruppen geändert ist, sind in den Klammern hinter dem Bindestrich beigefügt.

es wird also lediglich das Absorptionsmaximum nach Roth verschoben.

Carboxyl und Carboxymethyl schränken, wie das Beispiel der Salicylsäure und ihres Esters zeigt, in Nachbarstellung zu Hydroxyl stets dessen defluorescirende Wirkung ein. (Tab. 24 Nr. 37, 39—35, Tab. 25 Nr. 27, 28—26 b, Tab. 26, Nr. 22, 23—21). Auf das Verhalten der Nitrogruppe dürften sie wenig Einfluss haben. Das Absorptionsvermögen der Amido- und und Dimethylamidgruppe für Grün wird nach den Beobachtungen an Anthranilsäuremethylester und Dimethylamidobenzoësäure gemindert (Tab. 24 Nr. 21—17, Nr. 23—16 d), das der Amidogruppe für brechbare Strahlen durch Carboxalkyl gesteigert (Tab. 25 Nr. 21—13 a, Tab. 26 Nr. 13—5). Auch in diesem Falle stossen wir auf eine Verschiebung des Absorptionsmaximums, aber nach Violett. Diesen Gruppen reiht sich in jeder Hinsicht Acetylamido an die Seite; in Nachbarstellung mässigt sie die Defluorescenz durch NR_2 in höherem Grade als in m-Stellung oder steigert sie weniger (Tab. 24 Nr. 25—17, Nr. 26, 27—20, No. 38—35, Tab. 25 Nr. 12—8, Nr. 23, 24—19, Nr. 29—26, Tab. 26 Nr. 16—7, Nr. 17, 18—11, Nr. 24—21). Eine zweite Acetylamidogruppe kann wieder das Absorptionsvermögen von NR_2 vermehren (Tab. 24 Nr. 30 b—25, Nr. 28—26).

Einzig aufhellend wirkt die Sulfogruppe, z. B. in der Sulfanil- und Naphtionsäure, sofern überhaupt ein Einfluss zu verspüren ist (Tab. 24 Nr. 24—16 c Nr. 42—41, S. 293). Endlich sei auf die starke Absorptionsfähigkeit der Aethylenbindung (Tab. 25 Nr. 36, 37, Tab. 26 Nr. 30, 31), des mit Benzol zum Azimidobenzol vereinigten Triazolringes (Tab. 24 Nr .49, 50—16 cd, Tab. 25 Nr. 38) und der Gruppirung „m-NO_2, $N(CH_3)_3$ Halogen“ hingewiesen (Tab. 24 Nr. 54. 55, Tab. 25 Nr. 46, Tab. 26 Nr. 34).

β) Die Wirkung der Gruppen in Farbstoffen entspricht ihrem Verhalten zu Fluorescenzmitteln, was Steigerung der Farbintensität mit Verschiebung des Absorptionsmaximums anbetrifft. Bekanntlich wird die Farbe der Azofarbstoffe nicht nur durch Vermehrung der Chromophore (in den Benzidin- und Polyazofarben), sondern auch durch die der auxochromen

Gruppen gesteigert. Es genügt auf die Verwendung des m-Phenylendiamins und Resorcins statt des Anilins und Phenols, der Dioxynaphtaline und Amidonaphtole bezw. deren Sulfosäuren statt der Naphtole und Naphtylamine zu verweisen. Die Naphtalinfarben übertreffen bekanntlich an Intensität die Benzolderivate. Wie die Färbung der Oxyanthrachinone mit der Zunahme der Hydroxylgruppen gewandelt wird, hat vor nicht langer Zeit C. Liebermann[1]) besprochen. Auch ein Vergleich des mit drei Dimethylamidogruppen begabten Methylvioletts mit dem Malachitgrün, das deren nur zwei enthält, gehört hierher.

o- und m-Nitranilin und seine Methylderivate sind gelb, zum Theil mit einer schwachen Nüance nach orange, m-Nitro-p-toluidin und o-Nitrodimethyl-p-toluidin sind orange bis roth, m-Nitromethyl- und -dimethyl- und o-Nitromethyl-p-toluidin roth gefärbt. Ein rothes Dinitranilin ist unbekannt; man halte dagegen die Farbenpracht des feurigrothen p-Dinitromethyl- und -dimethyl-p-toluidins[2]). Ueberall tritt der farbsteigernde Einfluss des Kernmethyls uns entgegen.

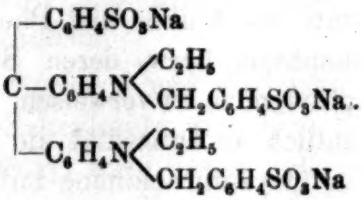
Die mit der Einführung des Alkyls in Farbstoffe verbundene Aenderung der Nuance nach Roth ist von Gräbe und Krüss (a. a. O.) und von Camichel und Bayrac[3]) studirt worden. Stärker als Methyl wirkt Aethyl, wie Versuche von G. Krüss[4]) am Tetramethyl- und Teträthylindaminsulfid gezeigt haben. Dementsprechend defluorescirt Diäthylanilin Chinin und Acridin weniger als Dimethylanilin (Tab. 25, Nr. 15, 16, Tab. 26, Nr. 7, 8).

Die aufhellende Wirkung der Sulfogruppe erkennen wir an Färbungen, die mit Lösungen gleicher Concentration von Säuregrün (I) und Malachitgrün[5]), von Fuchsin S, Säurefuchsin (II) und Fuchsin[6]) von Benzolsulfoazonaphtionsäure und Benzolazonaphtionsäure erhalten sind.

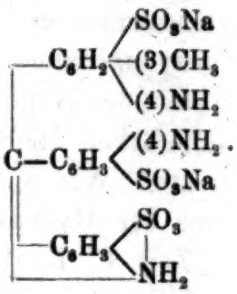
---

[1]) Ber. **34**, 1040 (1901).
[2]) Ber. **28**, 3041 (1895) und **30**, 840 (1897).
[3]) Compt. rend. **132**, 485 (1901).
[4]) Ber. **22**, 2067 (1889).
[5]) R. Möhlau, Organ. Farbstoffe (1890), S. 142.
[6]) Das. S. 147.

I

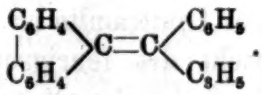


II



Die Aethylengruppe kann ihrerseits, besonders wenn gehäuft oder combinirt mit dem zweiwerthigen Diphenylenrest $-C_6H_4-C_6H_4-$, als Chromophor auftreten. Ich erinnere an das gelbe Diphenyldiphenylenäthylen (III), und gar das granatrothe Tetraphenylenäthylen[1]),

III



Gelbe Verbindungen mit einer Aethylengruppe sind die Anisyl(IV)- und Piperonylcyanacrylsäure[2]), mit mehreren Aethylengruppen die mit Hülfe von Zimmtaldehyd gewonnene Cinnamenylcyanacrylsäure[3]) (V) und Cinnamylidenmalonsäure[4]):

IV $CH_3O.C_6H_4CH=C(CN)COOH.$

V $C_6H_5CH=CH-CH-C(CN)COOH.$

Auch der durch heterogene Gruppen verursachten Absorptionssteigerung begegnen wir in den Farbstoffen wieder. Azimidobenzolazoresorcin ist in gleich concentrirter wässriger Lösung dreimal so stark gefärbt als Benzolazoresorcin. Ganz besonders zeichnen sich durch Intensität die Farbstoffe aus, welche durch Diazotiren des m-Nitro-p-amidophenyltrimethylammoniumchlorids und Kuppeln mit Dimethylanilin, Resorcin und Naphtionsäure[5]) erhalten werden. Leider werden diese farbkräftigen

---

[1]) H. Klinger, C. Lonnes, Ber. 29, 2157.

[2]) Bechert, dies. Journ. [2] 50, 12 (1894).

[3]) Fiquet, Ann. Chim. Phys. [6] 29, 433 (1893).

[4]) Ber. 28, 1439 (1895).

[5]) p-Amido-m-nitrophenyltrimethylammoniumchlorid wird in einer Aufschlämmung bezw. Lösung 1 : 20 diazotirt und α) mit Dimethylanilin

Substanzen durch Kochen mit Wasser unter Entwicklung aminartig riechender Gase zum Theil zerstört.

III. Lichtabsorption und Lichtempfindlichkeit.

A) Lichtempfindlichkeit aller organischen Farbstoffe.

Nach den Arbeiten von Spring, Soret und Rilliet, Hartley und Dobbie, welche durch die Entleuchtungsversuche des Theiles II ergänzt sind, müssen alle organischen Verbindungen als lichtabsorbirend gelten, und gerade die Gruppirungen verursachen eine bis zum Defluorescenzvermögen gesteigerte Lichtabsorption, welche sich in organischen Farbstoffen finden. Wenn man noch erwägt, dass NO_2, NH_2, OH, CO und CH=CH (verbunden mit einem aromatischen Rest), von denen bald die eine, bald die andere Gruppe für den Bau organischer Farbstoffe unentbehrlich ist, nach den Erfahrungen des Theiles II auch lichtempfindlich sind, so ist die Wahrscheinlichkeit, jemals lichtechte organische Farbstoffe darzustellen, auf ein Minimum gesunken, und man wird sich begnügen müssen, die Lichtempfindlichkeit auf jede nur denkbare Weise einzuschränken. Die hierfür gebräuchlichen Verfahren verlegen das Mittel theils ausserhalb des Farbstoffmoleküls, theils suchen sie durch eine Aenderung des molekularen Baues dem gesteckten Ziele sich zu nähern.

Manche Farbstoffe widerstehen auf Baumwolle, andere auf Wolle besser der Lichtwirkung; technischen Vorschriften ist daher die Angabe der Faser, zu deren Färbung sie sich eignen, beigefügt. Dieser Schutzwirkung des Farbstoffträgers,

---

gekuppelt in Alkohol; das mit Bromkalium und Acetat gefällte Bromid (Schmelzp. 176,5°—177,5° unter Aufschäumen) färbt violettroth.

0,2303 Grm. Substanz gaben 34,05 Ccm. N bei 24,2° u. 760,4 Mm. B.

	Berechnet für $C_{17}H_{22}O_2N_5Br$:	Gefunden:
N	17,16	17,21 %;

β) mit Resorcin in Alkohol; färbt dunkelbraun; seine Lösung ist 15 mal so stark gefärbt als die des Benzolazoresorcins gleicher Concentration;

γ) mit Natriumnaphtionat: Schwer lösliches, nicht umkrystallisirbares Pulver, Schmelzp. 196°—197°; seine Lösung färbt stumpf, röthlich violett.

0,2326 Grm. Substanz gaben 29,75 Ccm. N bei 23° u. 754,5 Mm. B.

	Berechnet für $C_{19}H_{20}O_5N_5SCl$:	Gefunden:
N	15,04	14,3 %.

deren Aufklärung die verwickelte Natur der beiden Componenten grosse Schwierigkeiten entgegensetzen dürfte, wäre die grössere Beständigkeit des Fluoresceïns in Alkohol an die Seite zu stellen.

Eine ammoniakalische alkoholische und eine wässerige Fluoresceïnlösung $8:10^7$ wurden am 3. August von 12 Uhr 58 Min. bis 3 Uhr 58 Min. dem directen Sonnenlichte ausgesetzt. Der alkoholischen Lösung war 0,6, der wässrigen 0,12 vom ursprünglichen Betrage der Fluorescenz verblieben. Da das unverminderte Leuchten des Fluoresceïns in Alkohol ein Uebertragen der Lichtwirkung an diesen unwahrscheinlich macht, könnte man die Wirkung des Alkohols für „katalytisch" erklären. Möglich, dass die geringere Zersetzlichkeit des Fluoresceïns in alkoholischer Lösung zusammenhängt mit der schwächeren Leuchtabnahme durch beigemischte, defluorescirende Substanzen im gleichen Solvens.

Ein beliebtes Mittel des Farbenschutzes sind metallische Zusätze, Behandeln mit Chromat, Kupfervitriol, Zink-, Nickelsalz, Zinntetrachlorid.

Auch die Mittel, die man gewöhnlich zum Appretiren verwendet, können die Lichtechtheit erhöhen, da sie, in dicker Schicht aufgetragen, den Sauerstoff abschliessen.[1])

Eine chemische Erklärung der Wirkung der Kupfersalze hätte sich auf deren Fähigkeit zu gründen, im Lichte bei Gegenwart oxydabler Substanzen Sauerstoff abzugeben[2]), den das oxydable Cuprosalz wieder aus der Luft ersetzt und als Sauerstoffüberträger die umgekehrte Funktion auszuüben von der, welche ihnen zugewiesen ist. Denn nach Abney[3]) ist die photochemische Zersetzung der Farbstoffe ein Oxydationsprocess.

Da Chinin auch nach seiner Entleuchtung durch Salzsäure die Zersetzung des Ferrocyanwasserstoffs mässigt, wie ein besonderer Versuch dargethan hat, und Chlor- und Bromkalium die Photooxydation des Jodwasserstoffs hemmen, also selbst nicht fluorescirende Substanzen eine Schutzwirkung auszuüben

---

[1]) Joffre, Bull. soc. chim. [3] 50, 1, 553.

[2]) H. W. Vogel, Handb. d. Photographie 1890, S. 122 u. 123.

[3]) Daselbst S. 65.

vermögen, wird man in der schützenden Wirkung der Metallbeizen einen analogen Vorgang zu erblicken geneigt sein und nicht nothwendig nach einer chemischen Erklärung suchen, wo die folgenden Versuche eine physikalische Deutung nahe legen.

Ammoniakalische Fluoresceïnlösungen $8:10^7$, denen soviel Anilin, Anthranilsäure, Sulfanilsäure, o-Nitro-p-tolyltrimethylammoniumbromid, Ferrocyankalium und Jodkalium beigemischt war, dass ihre Leuchtkraft die Hälfte der ursprünglichen betrug, wurden neben unvermischter Lösung (Nr. 7) und solchen, die auf 1 Lit. 40 Grm. Bromkalium, 40 Grm. Kochsalz, 36 Grm. Ammoniumoxalat enthielten, am 1. Juni von 11 Uhr bis 1 Uhr 5 Min. belichtet. Die Lösung 6 (KJ) hatte ihr Leuchtvermögen schon vor Schluss des Versuches völlig eingebüsst. Von den Lösungen 1—5 wurden je 20 Ccm. mit 5 Ccm. Schwefelsäure (1:10 Vol.) angesäuert, mit 10 Ccm. Aether ausgeschüttelt und die Aetherrückstände mit Ammoniak und Wasser auf 25 Ccm. aufgefüllt. Die Farbintensität betrug (umgerechnet auf 25 Ccm. ausgeschüttelte Lösung) bei 1 bis 5 0,63 der ursprünglichen unbelichteten Lösung, bei Nr. 7 und 10: 0,19, bei Nr. 9 (NaCl): 0,15, bei Nr. 8 (KBr): 0,1.

Vorweg sei hier bemerkt, dass nach diesem Versuche Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff in steigendem Maasse auf Fluoresceïn als Sensibilatoren wirken, welche Beobachtung dem relativen Absorptionsvermögen der Halogenwasserstoffsäuren entspricht.

In anderen Versuchsreihen waren neben der reinen Lösung solche belichtet worden, die je 1 Grm. Glycerin, Formaldehyd, Rohrzucker, Essigsäure, Allylalkohol, Benzoësäure, benzolsulfosaures Kalium, Aethylalkohol, Aethyläther und 0,6 Grm. Trichloressigsäure in 25 Ccm. enthielten, sämmtlich Substanzen, welche das Leuchten des Fluoresceïns nicht vermindern. Den Lösungen Nr. 1 bis 8 verblieb gleiche Fluorescenz, und zwar $^2/_3$ von der, welche die folgenden am Schlusse des Versuches aufwiesen.

Die Substanzen können wir nach ihrer Wirkung auf Fluoresceïn in 4 Klassen eintheilen: I. Setzt die Fluorescenz nicht herab und beeinflusst nicht die Zersetzung. II. Setzt die Fluorescenz nicht herab und schränkt die Zersetzung ein.

III. Befördert die Zersetzung, mag die Fluorescenz gemindert sein oder nicht. IV. Vermindert die Fluorescenz und hemmt in gleichem Grade die Zersetzung. Die unter I und III zusammengefassten Fälle gänzlicher Indifferenz und sensibilatorischer Wirkung näher zu erläutern, erübrigt sich; II, schon oben erwähnt, bleibt zur Zeit unerklärt; IV bietet das gesuchte Analogon der Beizenwirkung.

Weil die entleuchteten Lösungen gleich stark fluoresciren und gleiche Mengen Fluoresceïn aus ihnen wiedergewonnen werden, müssen dem Fluoresceïn der verschiedenen Lösungen gleiche Mengen Licht nicht nur, wie der Augenschein lehrt, für die Fluorescenz, sondern auch für seine photochemische Zersetzung verblieben sein. Das restirende Leuchtvermögen stellt ein Maass der Lichtenergie dar, welche dem Fluorescenzmittel zur Zersetzung von der Beimischung gegönnt wird. Die Entleuchtung ist ein durch das Extinctionsgesetz geregelter Process; der von der Beimischung gewährte Schutz muss der soeben erkannten Beziehung zu Folge dem gleichen Gesetze gehorchen, also auf einem physikalischem Vorgange beruhen und dasselbe wird man für die Schutzwirkung der Beizen verlangen.

Farbstoffconcentration.

Schon Joffre hat hervorgehoben, dass mit der Stärke der Färbung ihre Widerstandsfähigkeit gegen Licht steigt, und mehrere charakteristische Beispiele erläutern im Vorstehenden diesen allgemein auch für wässrige Lösungen gültigen Satz. Die intensive Färbung wird durch höhere Concentration des Farbbades erzielt oder dadurch, dass der Farbstoff der Flotte durch die Faser fast völlig entzogen wird; auf letzteren Umstand ist wohl die Lichtechtheit zurückzuführen, welche den vom Azimidobenzol abgeleiteten Farbstoffen nachgerühmt wird[1]). Ferner nimmt die Farbintensität und wegen Vergrösserung des Moleküls die Concentration und die Lichtechtheit zu, wenn ein primäre Amidogruppen enthaltender Azofarbstoff auf der Faser weiter diazotirt und gekuppelt wird[2]). Diese Erfindung

[1]) D.R.P. 77425 und 86450.
[2]) D.R.P. 86792.

leitet hinüber zu den chemischen Schutzmethoden, gegründet auf eine

Aenderung des molekularen Baues des Farbstoffmoleküls.

Sulfanilsäure setzt das Leuchten des Fluoresceïns und Naphtionats weniger herab als Anilin, und Salicylsäure wirkt auf alle Fluorescenzmittel schwächer als Phenol. Setzen wir gleich concentrirte Lösungen von Sulfanilsäure und Anilin, von Salicylsäure und Phenol dem Sonnenlichte aus, so werden die Lösungen der stärkeren Defluorescenzmittel schneller gebräunt und scheiden beträchtlich grössere Mengen eines braunen bezw. schwarzen Niederschlages ab als die der sulfurirten und carboxylirten Körper und dürften daher auch stärker zersetzt werden. Wie im Streite mit dem Fluorescenzmittel zeigen sie bei der photochemischen Zersetzung grössere Aufnahmefähigkeit für Lichtenergie.

Geht Herabsetzung des Defluorescenzvermögens mit verminderter photochemischer Zersetzlichkeit allgemein Hand in Hand, so müssen aufhellende Gruppen wie SO_3H und COOH die Lichtbeständigkeit der Farbstoffe erhöhen, wenn sie sich in o- oder p-Stellung zum Chromophor oder Auxochrom finden, während die Nitrogruppe am gleichen Platze die Zersetzlichkeit steigern wird. Die Patentlitteratur bietet einige Belege hierfür.

Empfohlen wird als zweite Componente in Azofarbstoffen Salicylsäure und o-Oxy-p-toluylsäure[1]) und die Kuppelung eines Tetrazochlorids mit einem Amin oder Diamin einerseits, einer Amidooxycarbonsäure andrerseits[2]). Dem Malachitgrün ähnliche, aber lichtechte Farbstoffe will Fr. Bayer u. Co. aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Benzoësäure[3]) und ihren Homologen und mit Anissäure, p-Aethoxybenzoësäure, p-Carboxyphenoxylessigsäure[4]) erhalten haben. Auch werden Carboxyl- und Sulfogruppe in dasselbe Farbstoffmolekül eingeführt.

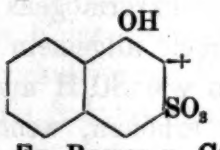
Die Schutzwirkung der Sulfogruppe zu studiren, dazu eignen sich vor Allem die Azofarbstoffe der Naphtalinreihe.

---

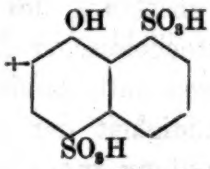
[1]) Fr. Bayer u. Co. D.R.P. 55798. [2]) Dies. 75293.
[3]) D.R.P. 60606. [4]) D.R.P. 72898.

Da nur die gegenseitige Stellung von Auxochrom, Chromophor und Sulfogruppe in Betracht kommt, so genügt es, in der folgenden Tabelle die gebräuchlichsten Naphtol-, Naphtylamin- und Amidonaphtolsulfosäuren nebst Firma und Patentnummer zu verzeichnen. Allen in diesen Patenten beschriebenen Farbstoffen wird Lichtechtheit nachgerühmt. Die Azogruppe enthalten sie in o- oder das Auxochrom in o- oder p-Stellung zu SO_3H, wobei sich vortheilhaft der Umstand geltend macht, dass selbst bei freier p-Stellung, sofern die Sulfogruppe die m-Stellung besetzt, die Azogruppe in Nachbarschaft zum Auxochrom eingreift, wie Gattermann[1]) bewiesen hat. Amidonaphtolsulfosäuren geben in alkalischer Lösung Oxyazofarbstoffe, in schwach saurer weist die Amidogruppe der Azogruppe den Platz an[2]). Es bieten die reichhaltigen Erfahrungen der Technik eine willkommene Stütze meiner Theorie.

XXVIII.

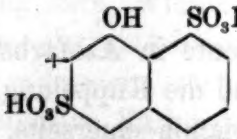


73394, Fr. Bayer u. CO.



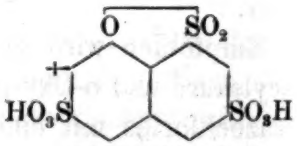
δ oder S-Säure

60921, 63951, 58505,
A.-G. f. Anilinfarbenfabr. Berlin.

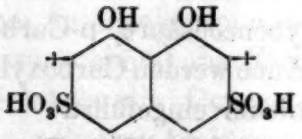


ε-Säure

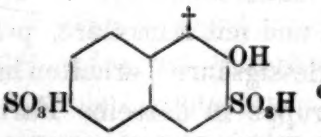
58505, 60921, 63951, 79214,
A.-G. f. Anilinfarbenfbr. Berlin.



56058, 58076,
Koch und Marburg.



Engl. Pat. 22273,
L. Casella u. Co.

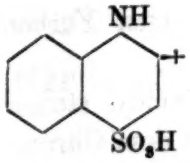


β-Naphtoldisulfosäure R

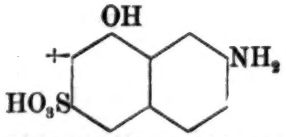
72394, A.-G. für Anilinfarbenfabr. Berlin.

---

[1]) Ber. **30**, 50 (1896).
[2]) D.R.P. 55024.

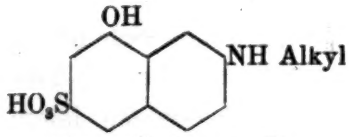


72394, A.-G. für Anilinfarbenfabr. Berlin.

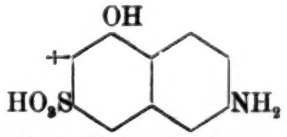


Amidonaphtolsulfosäure γ

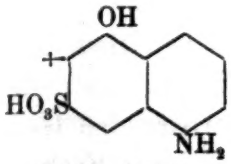
55024, 55648, 67104, 86110, L. Cassella u. Co., 72394, 77286, A.-G. für Anilinfarbenfabr. Berlin.



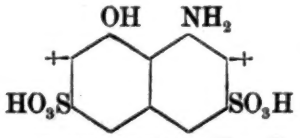
91505, Geigy u. Co.



93276, Badische Anilin- und Sodafabrik.

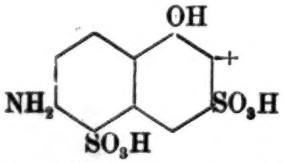


75327, 82572, Badische Anilin- und Sodafabrik.

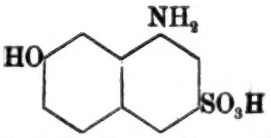


Amidonaphtoldisulfosäure H

65480, 82597, Fr. Bayer u. Co., 84390, A.-G. für Anilinfarbenfabr. Berlin.



88846, Fr. Bayer u. Co.



57007, L. Cassella u. Co.

Monoacidylirte m-Diamine werden zur Zeit nur in Mittelstellung in Azofarbstoffen angewandt[1]); z. B. wird m-Nitrodiphenyltetrazochlorid mit einem Molekül m-Diaminoxaminsäure und einem Molekül einer Amido- oder Phenolsulfosäure gekuppelt und nach neuem Diazotiren mit einer anderen Componente vereinigt.

Aufhellende Gruppen schwächen auch die Intensität des Farbstoffes. Daher muss man, um mit seiner Hülfe Färbungen gleicher Stärke zu erzielen, ihn in grösserer Concentration verwenden, und mit dieser wird wiederum seine Lichtbeständigkeit gesteigert: Ein neuer Grund für die Schutzwirkung von

[1]) P. Remy, D.R.P. 94635, 96769.

SO_3H und ähnlichen Complexen, der in zarten Furben wie „Erica“ zur Geltung kommt.

Im Gegensatze zu SO_3H, COOH, NH-Acidyl steigert die stark defluorescirende Nitrogruppe, wenn sie dem Chromophor benachbart ist, die Lichtempfindlichkeit, wie Reverdin und Crépieux[1]) an den aus Nitrotoluidinen erhältlichen Azofarben nachgewiesen haben.

Aus der Untersuchung lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Fähigkeit, das Leuchten fluorescirender Lösungen zu vermindern, beruht — abgesehen von wenigen leicht ausscheidbaren Fällen — auf der Lichtabsorption der Beimischung.

2. Das Defluorescenzvermögen ist eine überwiegend constitutive Eigenschaft chemischer Verbindungen.

3. Die Regelmässigkeiten, welche zwischen Bau und Defluorescenzvermögen farbloser Körper erkannt sind, decken sich mit dem Einflusse der diese charakterisirenden Gruppen in den chromophorhaltigen Substanzen, zumal den Farbstoffen.

4. Gruppen, welche die Absorption bestimmter Strahlen einschränken, können auch die durch die gleichen Strahlen bewirkte Zersetzung vermindern.

---

[1]) Arch. sc. phys. nat. Genève [4] 10, 112.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

16. Ueber die Substitutionsgesetze bei aromatischen Verbindungen;

von

B. Flürscheim.

Vor Kurzem gab Vorländer[1]) der Ansicht Ausdruck, dass solche Substituenten des Benzolkerns, welche in directer Bindung mit dem Kern ein ungesättigtes Atom enthalten, nach meta orientiren. Bereits vor Erscheinen von Vorländer's Abhandlung sprach Herr Prof. Dr. Knoevenagel mir gegenüber dieselbe Meinung aus und veranlasste mich, die Litteratur über diesen Gegenstand zusammenzutragen und auf Grund seiner Ansicht Experimentaluntersuchungen in Angriff zu nehmen.

Es zeigte sich jedoch beim eingehenderen Studium der einschlägigen Litteratur, dass die erwähnte Anschauung unhaltbar ist; denn es giebt einerseits Körper, deren Substituenten eine sogenannte doppelte Bindung in Nachbarstellung zum Kern enthalten und trotzdem in o-p substituirt werden: Zimmtsäure, ω-Nitrostyrol, Azobenzol u. s. w., andererseits sind Verbindungen bekannt, deren Substituenten keine doppelte Bindung in Nachbarstellung zum Kern enthalten und trotzdem bei der Nitrirung nach m- orientiren: Benzalchlorid, Benzotrichlorid, Benzotrifluorid[2]), Phenylnitromethan[3]), Phenylamidoessigsäure[4]) u. s. w. Diese Erkenntniss veranlasste mich damals, die bereits begonnene Untersuchung in anderer Richtung fortzuführen[5]).

Ich befasste mich jedoch noch fernerhin mit dem Benzolsubstitutionsproblem und glaube nun, dessen theoretischer Lösung näher gekommen zu sein und bereits einen experimentellen Beleg für meine Anschauungen beibringen zu können.

---

[1]) Ann. Chem. **320**, 122 (1901).
[2]) Fréd. Swarts, Chem. Centralbl. 1898, II, 26.
[3]) Holleman, Rec. trav. **14**, 123.
[4]) J. Plöchl u. v. Loë, Ber. **18**, 1179 [1885].
[5]) Dies. Journ. [2] **66**, 16 (1902).

Zunächst soll mit einigen Worten auf die Unzulänglichkeit der bisherigen Erklärungsversuche hingewiesen werden.

1. Die verbreitete Annahme, negative Substituenten orientiren nach m-, positive nach o-, p-, ist durchaus unzulässig. So orientiren die negativen Halogene nach o-, p-; wenn man hier auch einwenden könnte, dass die Halogene in Kohlenstoffverbindungen schwächer acidificirend wirken, als z. B. die Nitro- oder Cyangruppe, so muss darauf hingewiesen werden, dass z. B. die -CHO-Gruppe nach m- dirigirt, $-CH_2.Cl$ dagegen nach p-, während den Leitfähigkeitsbestimmungen zufolge der acidificirende Einfluss der ersteren in der Glyoxylsäure[1]) schwächer ist, als derjenige der letzteren in der Monochloressigsäure[2]). Uebrigens hat Vorländer[3]) recht überzeugend dargethan, dass die Negativität von Radicalen ein sehr schwankender Begriff ist, den man nicht zur Erklärung von Reactionen heranziehen sollte.

2. Vorländer's Erklärungsversuch trägt, wie oben erwähnt, den Thatsachen nicht genügend Rechnung.

3. Einen ziemlich allgemein gültigen Zusammenhang, welchem jedoch auch nur der Charakter einer Regel zukommt, stellten Crum-Brown und J. Gibson[4]) fest: alle Substituenten, welche mit Wasserstoff vereinigt Verbindungen darstellen, die nicht direct durch Oxydation ein Atom Sauerstoff aufnehmen können, sollen nach o- und p- dirigiren (z. B. Cl, weil HCl nicht durch directe Oxydation in HOCl übergeht), die übrigen nach m-. Diese Regel liess, wie Crum-Brown und Gibson selbst hervorhoben, keinen Einblick in den Mechanismus der Substitution zu; ausserdem wurden, theilweise seit der Aufstellung der Regel, Fälle gefunden, die sich ihr nicht fügen wollen: $C_6H_5.CHCl_2$, $C_6H_5.CCl_3$ und $C_6H_5.CF_3$ werden in m- nitrirt, obwohl die Verbindungen CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CHF_3 nicht direct ein Atom O aufnehmen. Andererseits dirigiren Alkylthiophenole[5]) ($C_6H_5.SR$)

---

[1]) Ostwald, Z. phys. Chem. III, 188 (1889).

[2]) Kortright, Am. Chem. Journ. 18, 368 (1896); Ostwald, Z. phys. Chem. III, 176 (1889).

[3]) Vorländer, Ann. Chem. 320, 99 (1901).

[4]) Journ. Chem. Soc. 61, 367 (1892).

[5]) Armstrong, Proc. Chem. Soc. 17, 246 (1901).

nach p-, während doch die Merkaptane RSH leicht Sauerstoff anlagern.

4. Nach Armstrong[1]) wirkt die Residualaffinität des Substituenten o-p- dirigirend auf den neu eintretenden. Diese Anschauungsweise kommt der in vorliegenden Zeilen entwickelten näher. Sie geht jedoch auf eine nähere Deutung des Mechanismus der Substitution nicht ein. Dann ist zu bemerken, dass einige Fälle sogar direct den hier nicht näher zu erörternden Armstrong'schen Ausführungen widersprechen[2]); so die Beobachtung, dass Phenylamidoessigsäure[3]) in m- substituirt wird, während Phenylessigsäure nach o- und p- orientirt.

In ungezwungener und rein mechanischer Weise lassen sich jedoch die Substitutionsvorgänge für alle organischen Verbindungen, das Benzol inbegriffen, einheitlich erklären, wenn man sich mit A. Werner[4]) von der Annahme einzelner, gleich grosser, gerichteter Valenzkräfte frei macht und bezüglich des Wesens der Affinität weiter nichts voraussetzt, als dass dieselbe für jedes Atom ein Maximum besitzt und von dessen Centrum gleichmässig nach allen Theilen seiner Oberfläche ausstrahlt. Wenn daher beispielsweise am Kohlenstoff eine Gruppe sehr fest sitzt, also viel Affinität in Anspruch nimmt, so wird, wie Werner ausgeführt hat, für die anderen, am gleichen C-Atom befindlichen Atome weniger Bindekraft übrig bleiben und umgekehrt.

Auf dieser Grundanschauung fussend, soll nun hier kurz versucht werden, eine Erklärung der Substitutionsvorgänge im Benzol- und Naphtalinkern zu geben.

I. Eintritt eines Substituenten an Stelle von Wasserstoff in ein Monosubstitutionsderivat des Benzols.

A) Folgende Gruppen dirigiren ausschliesslich oder hauptsächlich nach o-, resp. p-:

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 51, 258 u. 583 (1887); Proc. Chem. Soc. 15, 176 (1899); 17, 246 (1901).

[2]) Speciell Journ. Chem. Soc. 51, 259, unten (1887).

[3]) Ber. 18, 1179 (1885).

[4]) Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz, Zürich 1891.

Die Halogene, $-NH.NO_2$ [1]), $-N{=}N-$, $-\overset{O}{\overset{\diagup\diagdown}{N}}-N-$, $-NH.CO.CH_3$ [1]), $-NH.CO.NH_2$, Alkyle, $-CH_2.Cl$, $-CH_2.COOH$, $-CH_2.CH_2.COOH$ [2]), $-CH_2.CHOH.COOH$ [3]), $-CH_2.OR$, $-CH_2.CH(NH_2).COOH$, $-CH(SCN)CH_2.SCN$ [4]), $-CH=CRR_1$, $-C_6H_5$, $-\overset{O}{\overset{\diagup}{CH}}-\overset{CO}{\overset{\diagdown}{CH}}(COOH)-CH_2$ [5]), $-OH$, $-OPO\begin{matrix}OH\\OH\,(R)\end{matrix}$ [6]), $-SR$ [7]), $-CH_2.CN$, $-CH_2.NH.CO.CH_3$. [8])

B) Folgende Gruppen dirigiren ausschliesslich oder hauptsächlich nach m-:

$-SO_3H$, $-CN$, $-NO_2$, $-NH_3.OSO_2OH$ [1]), $-NH_3.ONO_2$ [1]), $-CO.CH_2Br$, $-CH(NH_2).COOH$ [9]), $-CO.NH.CH_2.COOH$ [10]), $-CFl_3$ [11]), $-SO_2.C_6H_5$ [12]), $-CH_2.N(C_2H_5).C_6H_5$ [13]), $-CH-NOH$ [14]), $-CHO$, $-COOH$, $-CO.CH_3$.
$\quad\diagdown O\diagup$

C) Folgende Gruppen werden in m- nitrirt, jedoch in p-chlorirt:

$-CHCl_2$, $-CCl_3$.

Ueberblickt man diese Zusammenstellung, so ergiebt sich Folgendes: Alle Gruppen, in welchen die Affinität

---

[1]) Vgl. das im Folgenden unter „Anilin" Ausgeführte.

[2]) Glaser, Buchanan, Z. f. Chem. 1869, S. 193.

[3]) Erlenmeyer u. Lipp, Ann. Chem. 219, 228 (1883).

[4]) A. Nagel, Jahreber. 1880, S. 404; derselbe, Ann. Chem. 216, 326 (1882).

[5]) Fittig, Leoni, Ann. Chem. 256, 86 (1889); Erdmann, Ber. 18, 2742 (1885).

[6]) Rapp, Ann. Chem. 224, 159 (1884).

[7]) F. Kehrmann und Ed. Baur, Ber. 29, 2364 (1896); Armstrong, Proc. Chem. Soc. 17, 246 (1901).

[8]) Amsel u. Hofmann, Ber. 19, 1286 (1886).

[9]) J. Plöchl u. W. Loë, Ber. 18, 1179 (1885).

[10]) Bertagnini, Ann. Chem. 78, 106 (1851).

[11]) Fréd. Swarts, Chem. Centralbl. 1898, II, 26.

[12]) Gericke, Ann. Chem. 100, 209 (1856); R. Otto, Ber. 19, 2417 (1886).

[13]) Schultz u. Bosch, Ber. 35, 1292 (1902).

[14]) A. a. O.; bezüglich der Begründung dieser Formel vgl. unten.

des direct am Benzolkern haftenden Atoms stark in Anspruch genommen ist, orientiren nach m-; diejenigen dagegen, in welchen das direct am Benzolkern haftende Atom ungesättigt erscheint, d. h. noch freie Affinität aufweist, orientiren nach o-, p-.

Auf Grund der Werner'schen Anschauung lässt sich dies leicht verstehen: haftet ein Substituent, z. B. Halogen, stark an einem Benzolkohlenstoffatom, d. h. stärker als Wasserstoff, so kann dieses an die beiden o-C-Atome weniger Affinität abgeben, als wenn es mit Wasserstoff verbunden wäre; die o-Atome werden daher mehr freie Affinität besitzen und mit einem Theile derselben die m-Atome fester binden, welche dadurch weniger Affinität für das p-Atom übrig behalten; letzteres muss demzufolge auch freie Affinität aufweisen. Tritt nun ein neuer Substituent an das Molekül heran, so wird derselbe von den Stellen grösster freier Affinität, d. h. von den o-Atomen und dem p-Atom, angezogen werden; es erfolgt dort zunächst Addition[1]), sofort darauf Abspaltung von H_2O, resp. Halogenwasserstoff und Bildung eines o- resp. p-Disubstitutionsproduktes.[2])

Haftet dagegen ein Substituent, z. B. die Sulfogruppe, schwach am Benzolkohlenstoff, so wird dieser die o-Atome stark binden. Letztere binden dann die m-Atome schwach, diese dagegen das p-Atom stärker; die Reaction erfolgt in m-.

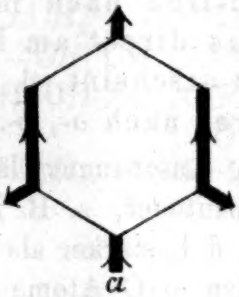
Folgende Formeln geben diese Anschauung wieder, wobei die starken Striche die stärkeren Bindungen und freien Affinitätsbeträge, die schwachen Striche die schwächeren Bindungen und die Pfeile die Richtung der sich vom Substituenten aus fortpflanzenden Kraftwirkungen veranschaulichen mögen:

---

[1]) Dass Addition der Substitution vorangeht, ist eine wohl zuerst von Kekulé betonte Auffassung, die heute wohl allgemein angenommen ist.

[2]) Für das gegenseitige Verhältniss der gebildeten Mengen o- und p-Verbindung dürfte, wie Kehrmann nachgewiesen hat, u. a. die Molekulargrösse des ersten Substituenten maassgebend sein. (Kehrmann, Ber. **21**, 3315 (1888); **23**, 130 (1890); dies. Journ. [2] **40**, 257 (1889); **42**, 134 (1890).

Chlorbenzol:



Benzolsulfonsäure:

Die Substitution ist somit immer an drei Stellen begünstigt; bei Monosubstitutionsderivaten der Gruppe A in 2. 4. 6, bei solchen der Gruppe B in 1. 3. 5. Substitution in 1. bedeutet natürlich, dass der ursprüngliche Substituent abgespalten wird.

Es dürfte nun interessant sein, an einigen Beispielen die hier entwickelten Anschauungen genauer zu verfolgen:

1. Anilin: Hier dirigirt, der Theorie gemäss, stets dreiwerthiger Stickstoff nach o- und p-, da er als ungesättigtes Atom viel Affinität für das Benzol frei hat, somit fest daran haftet; fünfwerthiger Stickstoff ist dagegen, analog der Nitrogruppe, gesättigt, kann daher nicht so fest am Benzol haften und orientirt nach m-.

Nitrirung durch wässrige HNO_3:

$$C_6H_5.NH_3.ONO_2 \longrightarrow C_6H_4(NH_3ONO_2{}^1)NO_2{}^3.$$

Acetanilid, dessen Stickstoff nur einer labilen Salzbildung fähig ist, weshalb seine Affinität durch die Salpetersäure nicht merklich in Anspruch genommen wird, dirigirt dagegen nach p-; ebenso Benzanilid, Benzylidenanilin.

Anilinsalze in wässriger Lösung stellen in Folge der Dissociation 4-werthigen Stickstoff dar und werden in p-halogensubstituirt:

$$C_6H_5.\overset{+}{N}H_3\,|\,\overline{Cl} \longrightarrow \text{p-Halogenderivat.}$$

In Salpeterschwefelsäure ergiebt Anilin zunächst Anilinsulfat und Anilinnitrat, welche mit einander im Gleichgewicht stehen müssen. Entsprechend Bamberger's[1]) Untersuchungen muss nun Anilinnitrat durch den wasserentziehenden Einfluss der Schwefel-

[1]) Ber. 28, 399 (1895).

säure in $C_6H_5.NH.NO_2$ übergehen, welches sich unter dem Einfluss der Mineralsäuren in o- und p-Nitranilin umlagert (dreiwerthiger Stickstoff). Anilinsulfat dagegen dirigirt die Nitrogruppen nach m- (fünfwerthiger Stickstoff). Je mehr Schwefelsäure zugegen ist, um so mehr muss das Sulfat dem Nitrat gegenüber überwiegen, d. h. um so mehr m-Nitranilin muss entstehen, wie es ja auch der Fall ist.[1])

Aehnlich durchwandert Anilin beim Erhitzen mit concentrirter H_2SO_4 offenbar folgende Phasen:

$$C_6H_5.NH_3.OSO_2OH \longrightarrow C_6H_5.NHSO_2OH$$

(dreiwerthiger Stickstoff) ⟶ p-Sulfanilsäure.

Beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte bildet sich dagegen m-Aminobenzoësäure, entsprechend dem Vorgang: $C_6H_5.NH_3.OSO_2OH$ (fünfwerthiger Stickstoff) ⟶ Anlagerung von SO_3 in m-.

2. $C_6H_5.CH_2.COOH$, $C_6H_5.CH(NH_2)COOH$, $C_6H_5.CH_2.CH(NH_2).COOH$.

Die Verhältnisse seien hier durch Striche wiedergegeben:

$C_6H_5—CH_2—COOH$ ⟶ p-Nitroderivat.

$C_6H_5—CH(NH_2)—COOH$ ⟶ m-Nitroderivat.

$C_6H_5—CH_2—CH(NH_2)—COOH$ ⟶ p-Nitroderivat.

3. Zimmtsäure, ω-Nitrostyrol, Zimmtaldehyd u. s. w.

Da eine „doppelte“ Kohlenstoffbindung bekanntlich nie so stark wie zwei einfache ist, muss in diesen Fällen das dem Phenylkohlenstoffatom benachbarte Kohlenstoffatom der Seitenkette viel Affinität übrig haben, daher das Benzolkohlenstoffatom stark binden; alle ähnlich constituirten Verbindungen orientiren daher nach o- und p-.

4. Acetylbenzylamin und Aethylphenylbenzylamin.

Acetylbenzylamin, welches mit Säuren stabile Salze bildet, wird in p- nitrirt:

[1]) Nölting u. Collin, Ber. 17, 261 (1884).

$$C_6H_5—CH_2—NH.COCH_3 \longrightarrow$$
$$C_6H_5—CH_2—NH_2(COCH_3)ONO_2 \longrightarrow \text{p-Derivat.}$$

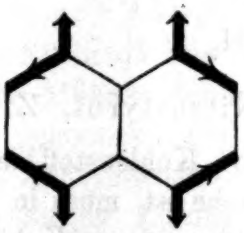
Dagegen wird Aethylphenylbenzylamin, welches mit Säuren nur dermaassen lockere Additionsprodukte eingeht, dass das Pikrat sogar in organischen Lösungsmitteln dissociirt, in der Benzylgruppe in m- nitrirt:[1])

$$C_6H_5—CH_2—\overset{C_2H_5}{\underset{|}{N}}—C_6H_5 \longrightarrow \overset{(1)}{NO_2}—C_6H_4—\overset{(3)}{CH_2}—\overset{C_2H_5}{\underset{|}{N}}—C_6H_5.$$

In den am Stickstoff befindlichen Phenylkern dagegen treten Substituenten, den Forderungen der Theorie entsprechend, in p-Stellung ein; so entstehen mit Aldehyden Farbstoffe der Triphenylmethanreihe.

II. Eintritt eines Substituenten an Stelle von Wasserstoff in den Naphtalinkern.

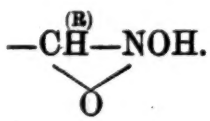
Beim Naphtalin hat jedes der C-Atome, welche beiden Kernen gemeinsam sind, drei o-C-Atome abzusättigen; von den übrigen hat jedoch jedes nur zwei o-Atome zu binden. Die Folge hiervon muss sein, dass die mittleren Kohlenstoffatome den α-Atomen nicht so viel Affinität geben können, wie die α-Atome den mittleren Atomen; die α-Atome müssen daher freie Affinität besitzen und jede Substitution in α — erfolgen[2]):



Eine einzige Gruppe schien sich den hier entwickelten Anschauungen entgegenstellen zu wollen, nämlich die Gruppe $—CH_2.NO_2$. Dieselbe orientirt nach m-, statt, wie zu erwarten war, nach o- und p-. Dies legte mir die Vermutung nahe, dass die primären und secundären Nitrokörper anders formulirt werden müssen, nämlich

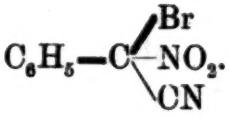
---

[1]) Schultz u. Bosch, Ber. 35, 1292 (1902).
[2]) Vgl. J. Thiele, Ann. Chem. 306, 138 (1899).



Ich habe für diese Auffassung an anderem Orte[1]) einige Belege angeführt.

Wenn dem nun wirklich so war, so musste sich ein besonders beweisender experimenteller Beleg für oder wider meine Anschauungen dadurch erbringen lassen, dass die Wasserstoffatome in der Nitrogruppe durch „negative" Atome, bezw. Gruppen ersetzt wurden. Dadurch musste die Nitrogruppe tertiär, d. h. auf alle Fälle eine wahre Nitrogruppe werden; nach den bisherigen Anschauungen über die m-orientirende Wirkung negativer Substituenten musste dann, nach Ersatz von H_2 durch zwei negative Substituenten, erst recht Substitution in m-Stellung erfolgen; nach den hier entwickelten Anschauungen war, gemäss der Formel $C_6H_5—C_y^x—NO_2$, o-p-Substitution zu erwarten. Eine Verbindung, wie ich sie brauchte, ist der Körper



Derselbe liess sich folgendermaassen gewinnen: Das nach der eleganten Methode von W. Wislicenus und A. Enders[2]) erhaltene Natriumsalz des Phenylisonitroacetonitrils $C_6H_5.C(CN)=NOONa$) wurde in Wasser gelöst und mit einer molekularen Brommenge in wässriger Lösung versetzt. Das abgeschiedene Oel wurde ausgeäthert, und die getrocknete ätherische Lösung des Oels im Vacuum eingedampft. Es hinterblieb ein gelbes, stechend riechendes Oel, das sich bereits bei Wasserbadtemperatur unter Entwicklung rother Dämpfe zersetzt. Auch im Vacuum erfolgt Zersetzung; es findet heftige Gasentwicklung statt, unter Bildung eines dunklen Rückstandes. Dieser lässt sich in zwei Fractionen zerlegen, von denen die eine unter 10 bis 11 Millim. bei 93°—95° siedet, während

---

[1]) Dies. Journ. [2] **66**, 16 (1902).

[2]) Ber. **35**, 1755 (1902). Herr Prof. W. Wislicenus hatte die Güte, mir die Darstellung und Beschreibung des Bromderivates zu überlassen.

die andere von 110° an übergeht. Beide Fractionen erstarren zu farblosen Krystallen, erstere bei 35°, letztere bei 100°—110° schmelzend. Die nähere Untersuchung dieser Zersetzungsprodukte steht noch aus.

Die Analyse des Brom-Cyan-Phenylnitromethans ergab:

0,2514 Grm. Substanz gaben 25,3 Ccm. N bei 21° und 752 Mm. B.

	Berechnet für $C_8H_5O_2N_2Br$:	Gefunden:
N.	11,62	11,33 %.

Dieses Oel wurde nun in die 8fache Menge durch eine Kältemischung gekühlter rauchender Salpetersäure eingetragen. Die Nitrirung erfolgte ohne Gasentwicklung. Das Gemisch blieb noch $^1/_4$ Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen und wurde dann in Wasser gegossen, wodurch sich ein Oel abschied. Dieses wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung durch Soda von Salpetersäure befreit und eingedunstet. Der ölige Rückstand wurde sofort behufs Ermittlung der Stellung der eingetretenen Nitrogruppe der Oxydation unterworfen, die glatt verlief. Zu diesem Zwecke wurde mit alkalischer Permanganatlösung zwei Stunden lang über Asbest am Rückflusskühler gekocht, die entfärbte Lösung vom Braunstein abfiltrirt, eingeengt und angesäuert. Unter starker Gasentwicklung fiel die Nitrobenzoësäure aus. Das Rohprodukt zeigte den Schmelzpunkt 170° bis 180° und liess sich durch Benzol in drei Fractionen zerlegen, die bei 212°—220° (I), 185°—195° und ca. 100° (II) schmolzen. Der Schmelzpunkt von Fraction I stieg durch eine weitere Krystallisation aus Benzol und zwei aus Wasser auf 232°—233°. Um die Substanz mit p-Nitrobenzoësäure zu identificiren, wurde sie nach Beilstein und Wilbrand[1]) reducirt; die erhaltene Substanz wurde durch ihren Schmelzpunkt und die Ladenburg'sche Reaction (Bildung eines schwerlöslichen Doppelsalzes mit Bleiacetat)[2]) als p-Amidobenzoësäure charakterisirt.

Die Fraction II wurde aus Wasser umkrystallisirt, dann unter gelinder Erwärmung sublimirt und schmolz bei 119°. Benzoësäure schmolz am gleichen Thermometer bei 119°—120°, desgleichen eine Mischung beider Präparate.

---

[1]) Ann. Chem. 128, 264 (1863).

[2]) Ber. 6, 130 (1873).

Auch in der Benzolmutterlauge der nochmals umkrystallisirten Fraction I liess sich durch Eindampfen und Sublimiren neben p-Nitrobenzoësäure nur Benzoësäure nachweisen.

Das Bromcyanphenylnitromethan blieb demnach bei der Nitrirung theilweise unverändert; dieser Theil gab bei der Oxydation Benzoësäure. Die Hauptmenge nahm jedoch eine Nitrogruppe in p-Stellung auf und wurde dann durch Permanganat zu p-Nitrobenzoësäure oxydirt. o- und m-Nitrobenzoësäure waren nicht nachzuweisen, konnten also höchstens spurenweise entstanden sein.

Dieses Ergebniss beweist nun einerseits, wie unabhängig die Stellung des eintretenden zweiten Substituenten von der grösseren oder geringeren Negativität des ersten ist; andererseits stellt es einen wichtigen Beleg sowohl für die von mir vertretene Formulirung der primären und sekundären Nitrokörper dar, wie auch für die Folgerungen aus der Wernerschen Theorie, welche ich in dieser Abhandlung entwickelt habe.

Ebenso wie für den Austausch eines Wasserstoffatoms gegen einen Substituenten geben natürlich meine Anschauungen auch eine Erklärung für den Austausch eines Substituenten gegen einen anderen; da sich jedoch hier, namentlich bei dem Ersatz mehratomiger Substituenten, die Verhältnisse complicirter gestalten, so soll darauf erst später auf Grund weiterer, im Gange befindlicher Untersuchungen eingegangen werden.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. Knoevenagel, der der Entwicklung vorstehender Anschauungen das grösste Interesse entgegenbrachte und mir dabei manche werthvolle Anregung zu Theil werden liess, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

17. Die titrimetrische Bestimmung von Hydrazin und die Verwendung von Hydrazinsulfat zur Titerstellung der Jodlösung;

von

R. Stollé.

Curtius und Schulz[1]) haben festgestellt, dass die Einwirkung von Jod auf Hydrazinhydrat nach der Gleichung

$$5N_2H_4H_2O + 4J = 4N_2H_4HJ + 5H_2O + N_2$$

verläuft und dass diese Reaktion so empfindlich ist, dass man dieselbe zur titrimetrischen Bestimmung des Gehalts einer Lösung an Hydrazinhydrat verwenden kann.

Petersen[2]) erhielt bei der Titration von Hydrazinsulfat mit kochender Fehling'scher Lösung keine völlig konstanten Resultate, während die volumetrische Bestimmung des bei Einwirkung eines Ueberschusses von Fehling'scher Lösung auf Hydrazinsulfat entwickelten Stickstoffs eine zuverlässige Methode zur quantitativen Bestimmung des Hydrazins darstellt. Derselbe Forscher hat dann festgestellt, dass die Titration mit Kaliumpermanganat nur dann constante Resultate im Sinne der Gleichung

$$17N_2N_4H_2SO_4 + 13O = 13H_2O + 7(NH_4)_2SO_4 + 10N_2 + 10H_2SO_4$$

ergiebt, wenn die zu titrirende Flüssigkeit 60°—70° heiss ist und etwa 10% H_2SO_4 enthält.

Hofmann und Rüspert[3]) bestimmen Hydrazin in schwefelsaurer Lösung durch Behandeln mit Vanadinsäurelösung und Bestimmung des verbrauchten Sauerstoffs durch Rücktitration mit Kaliumpermanganat. Rimini[4]) erwärmt eine Lösung von

---

[1]) Dies. Journ. [2] 42, 539.
[2]) Z. f. anorg. Ch. 5, 3 (1894).
[3]) Ber. 31, 64 (1898).
[4]) Gazz. chim. 29, I, 265 (1899).

Hydrazinsulfat mit einer Lösung von jodsaurem Kali von bekanntem Gehalt und titrirt nach dem Verjagen des in Freiheit gesetzten Jods den Ueberschuss von jodsaurem Salz nach dem Ansäuern mit Thiosulfatlösung zurück. Die Einwirkung von jodsaurem Kali auf Hydrazin verläuft im Sinne der Gleichung

$$15\,NH_2NH_2H_2SO_4 + 12\,KJO_3 = 15\,N_2 + 36\,H_2O + 6\,K_2SO_4 + 9\,H_2SO_4 + 12\,J.$$

Die titrimetrische Bestimmung von Hydrazin sowohl in Hydrazinhydrat wie in Hydrazinsalzen gelingt nun ausserordentlich einfach mit volumetrischer Jodlösung unter Zusatz von Natrium- oder Kaliumbicarbonat, wobei Umsetzung im Sinne der Gleichung

$$NH_2.NH_2 + 2\,J_2 = N_2 + 4\,HJ$$

statthat, also auf ein Molekül Hydrazin bezw. Hydrazinsalz 4 Atome Jod verbraucht werden. Gegenwart von Ammoniak oder Ammonsalzen beeinträchtigt die Reaktion nicht, dagegen ist zu beachten, dass sofort nach dem Zusatz von Bicarbonat titrirt werden muss, da eine verdünnte wässrige Lösung von Hydrazinhydrat bezw. -carbonat sich nach und nach zersetzt. Es wurde unter Zusatz von Bicarbonat und Stärkelösung bis zu nicht mehr verschwindender Violettfärbung titrirt.

Gehalt der angewandten $\frac{1}{10}$ Jodlösung (mit Bichromat und Thiosulfatlösung festgestellt) 12,584 Grm. Jod in 1000 Ccm.

I. 3,255 Grm. Hydrazinsulfat (Handelspräparat, zweimal aus Wasser umkrystallisirt und bei 100° getrocknet) in 1000 Ccm. Wasser von 17,5° aufgelöst.

25 Ccm. der Lösung, mit 1 Grm. $KHCO_3$ in 15 Ccm. H_2O und 2 Ccm. 2 procent. Stärkelösung versetzt, verbrauchten 25,20 Ccm. (Mittel von drei Bestimmungen) obiger Jodlösung.

Gehalt an Hydrazinsulfat auf 1000 Ccm. aus der verbrauchten Jodmenge berechnet: 3,2549 Grm.

Gehalt der Jodlösung, von Hydrazinsulfat ausgehend, berechnet: 12,584 Grm. J in 1000 Ccm.

II. 5,8765 Grm. Hydrazinsulfat (Präp. wie I) in 1000 Ccm. H_2O von 17,5° aufgelöst.

25 Ccm. der Lösung, mit 2 Grm. $KHCO_3$ in 30 Ccm. H_2O und 2 Ccm. Stärkelösung versetzt, verbrauchten 45,57 Ccm. Jodlösung (Mittel von zwei Bestimmungen).

Daraus berechnet

Gehalt der Hydrazinsulfatlösung: 5,8859 Grm. in 1000 Ccm.
Gehalt der Jodlösung: 12,563 Grm. in 1000 Ccm.

15 Ccm. der Lösung II, mit 1 Grm. NH_4Cl, 2 Grm. $KHCO_3$ in 30 Ccm. H_2O und Stärkelösung versetzt, verbrauchten 27,31 Ccm. Jodlösung, 15 Ccm. der Lösung II mit 2 Grm. NH_4Cl, 3 Grm. $KHCO_3$ in 45 Ccm. H_2O und Stärkelösung versetzt, 27,32 Ccm. Jodlösung.

Daraus berechnet

Gehalt der Hydrazinsulfatlösung: 5,8801 Grm. in 1000 Ccm.

III. 13,02 Grm. Hydrazinsulfat (Handelspräparat, einmal aus Wasser umkrystallisirt und bei 100° getrocknet) in 1000 Ccm. Wasser von 17,5° gelöst.

15 Ccm. der Lösung verbrauchten 60,54 Ccm. Jodlösung (Mittel von zwei Bestimmungen).

Daraus berechnet

Gehalt der Hydrazinsulfatlösung: 13,03 Grm. in 1000 Ccm.

Gegen Ende der Titration tritt die Entfärbung langsamer ein; erst wenn die Violettfärbung 2—4 Minuten lang bestehen bleibt, ist die Titration als beendigt anzusehen. Der nächste Tropfen Jodlösung bewirkt dann Blaufärbung. Abgesehen von dem etwas grösseren Zeitverlust eignet sich Hydrazinsulfat vorzüglich zum Einstellen einer Jodlösung, zumal eine Thiosulfatlösung dadurch unter Umständen entbehrlich wird. Da Hydrazinsulfut ausserdem mit Methylorange als Indicator zum Einstellen von Alkalilösungen verwandt werden kann,

$$2N_2H_4H_2SO_4 + 2KOH = (N_2H_4)_2H_2SO_4 + K_2SO_4 + 2H_2O,$$

die Reindarstellung in Folge der Schwerlöslichkeit auch keine Schwierigkeiten bereitet, dürfte seine Verwendung als Urtitersubstanz[1]) in Erwägung zu ziehen sein. Bezüglich der Haltbarkeit der wässrigen Lösungen ist zunächst festgestellt, dass dieselben innerhalb von vier Wochen ihren Titer nicht geändert haben.

Im Anschluss an diese Untersuchungen wurde auch das Verhalten substituirter Hydrazine in Bicarbonatlösung gegen Jodlösung untersucht.

Propylhydrazin[2]) scheint in symmetrisches Dipropylhydra-

---

[1]) Der Wirkungswerth des Hydrazinsulfats gegenüber dem von Kaliumbichromat, Kaliumchromat, Kaliumbijodat kann natürlich erst durch eine grössere Zahl von mit der nöthigen Sorgfalt neben einander angestellten Versuchen bestimmt werden. Vgl. J. Wagner, Zeitschr. f. anorg. Ch. 19, 429: „Ueber die Titerstellung in der Jodometrie."

[2]) Siedep. 119°, gewonnen durch Erhitzen von propylschwefelsaurem Kali mit Hydrazinhydrat.

zin übergeführt werden, indem auf 2 Moleküle 4 Atome Jod verbraucht werden, wohl im Sinne der Gleichung

$$2C_3H_7NH.NH_2 + 2J_2 = C_3H_7NH.NH.C_3H_7 + 4HJ + N_2,$$

doch muss die Identität des Reactionsproduktes mit dem symmetrischen Dipropylhydrazin noch nachgewiesen werden. Isobutylhydrazin scheint nicht so einfache Umsetzung zu erleiden. Auch hier ist zu beachten, dass die verdünnten wässrigen Lösungen der Hydrazine sich zersetzen.

Die Einwirkung von Jod auf eine Lösung von salzsaurem Benzylhydrazin und Natriumbicarbonat haben schon Wohl und Oesterlin[1]) studirt und festgestellt, dass die Reaction unter Entwicklung von Stickstoff und Abscheidung reichlicher Mengen von Benzyljodid verläuft.

Ich habe titrimetrisch feststellen können, dass die Reaction genau im Sinne der Gleichung

$$C_6H_5CH_2NH.NH_2 + 4J = C_6H_5CH_2J + 3HJ + N_2$$

verläuft, wenn man die Jodlösung schnell zufliessen lässt.

2,109 Grm. salzsaures Benzylhydrazin (von Herrn Dr. Darapsky freundlichst zur Verfügung gestellt) wurden in 1000 Ccm. Wasser gelöst. 15 Ccm. (0,0316 Grm. $C_6H_5CH_2.NH.NH_2HCl$) verbrauchten nach Zusatz von Bicarbonat 7,46 Ccm. Jodlösung (13,46 Grm. J im Liter), entsprechend 0,1004 Grm. Jod = 3,97 Atome Jod auf 1 Mol. Benzylhydrazin.

Die Titration von Phenylhydrazin ergab den Verbrauch von ungefähr 2 Atomen J auf 1 Mol. der Base.

E. Fischer[2]) hat beim Schütteln einer wässrigen kalten Emulsion von Phenylhydrazin mit Jod bezw. bei abwechselndem vorsichtigen Zusatz von Kalilauge und Jod Diazobenzolimid, Anilin und geringe Mengen jodhaltiger harziger Substanzen erhalten und giebt für den Vorgang folgende Gleichung

$$2C_6H_5N_2H_3 + 2J_2 = C_6H_5N_3 + C_6H_5NH_2 + 4HJ.$$

E. von Meyer[3]) liess überschüssiges Jod auf Phenylhydrazin einwirken und erhielt unter Entwicklung von Stickstoff Monojodbenzol:

$$C_6H_5NH.NH_2 + 4J = 3HJ + N_2 + C_6H_5J.$$

Der Verbrauch von 2 Atomen Jod auf 1 Mol. Phenylhydrazin lässt also auf einen Reactionsverlauf schliessen, der

[1]) Ber. **33**, 2736 (1900). [2]) Das. **10**, 1335 (1877).

[3]) Dies. Journ. [2] **36**, 115 (1887). Diese Reaction verläuft unter richtigen Bedingungen so genau, dass die scharfe Filtration von Phenylhydrazin mittelst Jod möglich ist. E. v. M.

dem von E. Fischer beobachteten entsprechen würde, und es galt nur, bei einem in etwas grösserem Massstabe angestellten Versuche die Bildung von Diazobenzolimid und Anilin nachzuweisen. Das eisgekühlte Gemisch von 27 Grm. Phenylhydrazin, 200 Grm. Natriumbicarbonat und ziemlich viel Wasser wurde unter Umrühren tropfenweise mit einer Lösung von 63,5 Grm. Jod und 120 Grm. Jodkalium in Wasser im Laufe von $1^1/_2$ Stunden versetzt, wobei die Ausscheidung von braunen Flocken beobachtet wurde. Letztere durch Absaugen von der Flüssigkeit zu trennen, gelang zunächst nicht, indem dieselben verschmierten und mit der Flüssigkeit durch das Filter gingen. Die Lösung wurde daher zur Bindung von gebildetem Anilin und unverändertem Phenylhydrazin angesäuert und ausgeäthert. Der ätherische Auszug wurde eingedampft und der rothgefärbte Rückstand aus dem Wasserbade unter vermindertem Druck destillirt, wobei ein gelbes, bei stärkerem Erhitzen im Probirrohr verpuffendes Oel, Diazobenzolimid, überging. Um nun die offenbar als Zwischenprodukt entstehenden Flocken rein zu erhalten, wurde der Versuch etwas abgeändert

9 Grm. Phenylhydrazin und 70 Grm. Natriumbicarbonat in $1^1/_2$ Liter Wasser wurden unter guter Kühlung in einem mit Rührwerk versehenen Kolben im Kohlensäurestrom mit einer Lösung von 21 Grm. Jod und 40 Grm. Jodkalium in 500 Ccm. Wasser innerhalb von etwa 10 Minuten versetzt. Die sich ausscheidenden Flocken wurden schnell abfiltrirt und auf Thon abgepresst. Das zurückbleibende gelbe Pulver verpuffte unter Lichterscheinung beim Erhitzen, ebenso beim Uebergiessen mit concentrirter H_2SO_4 (zeigte beim Uebergiessen mit Alkohol schon in der Kälte Gasentwicklung), löste sich leicht in Aether, Alkohol, Ligroïn und Benzol. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung wurden Krystalle erhalten, die bei 71° unter Gasentwicklung schmolzen und die sich als identisch mit dem von Wohl[1]) bei Einwirkung von Diazobenzol auf Phenylhydrazin erhaltenen Diazobenzolphenylhydrazid

$$C_6H_5N:N.N\begin{cases}NH_2\\C_6H_5\end{cases}$$

erwiesen.

---

[1]) Ber. 26, 1588 (1893).

E. Fischer[1]) sagte also mit Recht: „es ist deshalb nicht unwahrscheinlich, dass sich aus der Hydrazinbase durch den oxydirenden Einfluss des Jods vorübergehend eine Diazoverbindung bildet", nur dass der Nachsatz „welche wieder in der bekannten Weise auf ein zweites Molekül des Phenylhydrazins reagirt" unter Berücksichtigung der Wohl'schen[2]) und der vorliegenden Beobachtungen verstanden werden muss.

Der Reactionsverlauf entspricht also der Gleichung

$$2C_6H_5NH.NH_2 + 2J_2 = 4HJ + C_6H_5N{=}N.N\begin{matrix}NH_2\\C_6H_5\end{matrix},$$

wobei als Zwischenprodukt Diazobenzoljodid[3]) auftreten dürfte.

Bezüglich des Auftretens von Diazobenzolimid und Anilin unter weniger sorgfältig gewählten Versuchsbedingungen ist nach Wohl anzunehmen, dass diese Substanzen im Laufe einer von der Bildung der Diazohydrazide unabhängigen Reaction entstehen.

Diazobenzolphenylhydrazid wurde dann auch nach Wohl aus Diazobenzolchlorid und Phenylhydrazin dargestellt, nur mit der Abänderung, dass nicht in essigsaurer[4]), sondern in kohlensaurer Lösung gearbeitet wurde, wobei kaum Diazobenzolimid entsteht, das Reactionsprodukt sich vielmehr glatt absaugen lässt. Dasselbe zeigte vollständige Uebereinstimmung der Eigenschaften mit dem bei Einwirkung von Jod auf Phenylhydrazin erhaltenen Diazobenzolphenylhydrazid. Durch Einwirkung von Jod auf Tolylhydrazin in Bicarbonatlösung — nachdem zunächst wieder titrimetrisch der Verbrauch von etwa 2 At. Jod auf 1 Mol. Tolylhydrazin festgestellt worden war — wurde eine nach dem Behandeln mit Aether bei 95° schmelzende Substanz gewonnen, wohl Diazotoluoltolylhydrazid, welche, wie die Ein-

---

[1]) Ber. **10**, 1336 (1877).

[2]) Ber. **26**, 1588 (1893); **33**, 2741 (1900).

[3]) Vgl. Hantzsch, Ber. **28**, 683. Bezüglich der Einwirkung von Brom auf Phenylhydrazin in stark salzsaurer Lösung hat L. Michaelis, Ber. **26**, 2190 (1893), festgestellt, dass neben p-Bromphenylhydrazin p-Bromdiazobenzol entsteht, vgl. auch dies. Journ. [2] **49**, 541.

[4]) Der Ersatz von Na-Acetat bei derartigen Reactionen durch Na-Bicarbonat ist nicht nur angängig, sondern scheint auch vielfach von Vortheil, wie eine Anzahl von Versuchen, die noch fortgesetzt werden, gezeigt haben.

wirkungsprodukte von Jod auf andere Hydrazine, noch weiter untersucht werden soll.

Bezüglich der Einwirkung von Jod auf Na-Bicarbonat und Säurehydrazide ist zunächst nur festgestellt worden, dass auf 1 Mol. Benzhydrazid, wenn ein Ueberschuss von Jodlösung bei gewöhnlikher Temperatur zugegeben und nach etwa 15 Min. mit Thiosulfatlösung zurücktitrirt wurde, 4 At. Jod verbraucht wurden entsprechend der Gleichung

$$C_6H_5CO.NH.NH_2 + 4J + H_2O = C_6H_5COOH + N_2 + 4HJ.$$

Je 30 Ccm. Benzhydrazidlösung (0,05349 Grm.) wurden mit Na-Bicarbonat und

I. 19,15 Ccm. Jodlösung (13,46 Grm. in 1000 Ccm.),
II. 16,51 Ccm.,
III. 30,31 Ccm.

versetzt. Zur Entfärbung wurden gebraucht:

I. 5,32 Ccm. Thiosulfatlösung (1 Ccm. entspricht 0,0114 Grm. Jod),
II. 2,55 Ccm.,
III. 17,7 Ccm.

Verbrauch an Jod:

I. 0,1971 Grm., d. i. auf 1 Mol. Benzhydrazid 3,95 At. J.
II. 0,1921 Grm., d. i. auf 1 Mol. Benzhydrazid 3,87 At. J.
III. 0,2062 Grm., d. i. auf 1 Mol. Benzhydrazid 4,12 At. J.

Wird dagegen bei 0° mit Jodlösung titrirt, so werden 2 At. Jod auf 1 Mol. Benzhydrazid verbraucht.

30 Ccm. Benzhydrazidlösung (0,081105 Grm.) verbrauchten 12,7 Ccm. obiger Jodlösung, d. i. 0,17004 Grm. J oder auf 1 Mol. Benzhydrazid 2,1 At. Jod.

Die Bildung von Dibenzhydrazid liess sich bei einem in etwas grösserem Massstabe angestellten Versuche leicht feststellen und entspricht der allgemeinen Bildungsweise der sekundären Säurehydrazide, Einwirkung alkoholischer Jodlösung auf eine alkoholische Lösung des primären Hydrazids, die schon vor längerer Zeit von Curtius[1]) entdeckt worden ist.

Die Untersuchungen werden nach den verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 50, 281 u. 300 (1894).

Die ψευδάργυρος-Frage vom chemisch-metallurgischen Standpunkte.[1])

Beitrag zur Urgeschichte des Zinkes;

von

Paul Diergart.

Die Frage, welche sich an die Bedeutung des Wortes ψευδάργυρος in Strabo's Erdbeschreibung, Buch 13, S. 610 knüpft, hat zu vielen Erörterungen Anlass gegeben. Die Schwierigkeit in der Erklärung der betreffenden Stelle ist weniger grammatischer, als lediglich sachlicher Art; sie wird erhöht dadurch, dass das Wort ein ἅπαξ εἰρημένον ist. Es haben die Stelle besprochen und zum Theil Stellung dazu genommen:

Chr. G. Groskurd, Strabo's Erdbeschreibung in deutscher Uebersetzung. Berlin 1831. Thl. 2, S. 590.
J. B. Karsten, Syst. der Metallurgie 1847, I, 111.
F. G. M. Zippe, Geschichte der Metalle. Wien 1857. S. 219 f.
Rossignol, Les métaux dans l'antiquité. Paris 1863. S. 251.
W. A. Frantz, Berg- und Hüttenmänn.-Ztg. Leipzig 1881. S. 389.
K. B. Hofmann, Berg- und Hüttenmänn.-Ztg. Leipzig 1882. S. 527.
W. A. Frantz, Berg- und Hüttenmänn.-Ztg. Leipzig 1883. S. 158.
H. Blümner, Technol. und Terminol. d. Gew. u. Künste bei den alten Griechen und Römern. Leipzig 1887. Bd. 4, S. 96.
B. Neumann, Ztschr. f. angew. Chemie. Berlin 1902. S. 516.

[1]) Im Anschlusse an die von B. Neumann erörterte Frage über die babylonische Heimath der Bronze (Ztschr. f. angew. Chemie 1902, S. 511) und meine diesbezügliche Besprechung in derselben Zeitschrift 1902, S. 763, bedarf es, wenigstens nachträglich, eines Hinweises auf die jetzigen babylonischen Reisen des Herrn Friedrich Delitzsch, ord. Prof. für assyr. Philol. an d. Univ. Berlin. Delitzsch gehört seit einem Vierteljahrhundert zu den Stimmführern der deutschen Assyriologie und stellt an die assyrisch-babylonischen Ausgrabungen grosse Hoffnungen. In seinem allgemein bekannt gewordenen Vortrage „Babel und Bibel", Leipzig 1902, verherrlicht er, kurz gesagt, Babel auf Kosten der Bibel. Er sieht sogar aus jenen Trümmern eine neue Epoche entstehen, „so im Verständniss, wie in der Beurtheilung des alten Testamentes", eine Ansicht, der, nebenbei gesagt, W. Knieschve-Sieversdorf, in „Bibel und Babel" Westend-Berlin 1902 und Ed. König-Bonn in der Abhandlung gleichen Titels, Berlin 1902, von theologischer Seite entgegentreten. Der Erfolg jener Reisen wird lehren, wie sich Theorie und Praxis verträgt. Ebenso bleibt es abzuwarten, ob die Frage nach der Heimat der Bronze durch diese Reisen ihrer Lösung näher gebracht wird.

Die einen halten den ψευδάργυρος, der nach Strabo bei Andeira in Troas erzeugt wird, für Zink, die anderen für die weissliche Verbindung von Arsenik mit Kupfer. Ich bin unter besonderer Berücksichtigung des chemisch-metallurgischen Gesichtspunktes zu dem Urtheil gekommen, dass der ψευδάργυρος als eine nicht mit Sicherheit zu identificirende Substanz jedenfalls mit Zinkgehalt anzusehen ist. Die Gleichstellung mit metallischem Zink ist aus metallurgischen Gründen so gut wie ausgeschlossen, ebenso wie die andere Annahme. Auch archäologische Gründe sprechen dagegen, insofern als Zinkfunde irgend welcher Art weder aus dem klassischen, noch aus dem späteren Alterthume vorliegen. Schliemann's mitgetheilte Analysen in seinem „Ilios", Leipzig 1881, S. 532 und S. 533 weisen gleichfalls kein Zink auf. Die griechischen Lexikographen würden deshalb am sichersten gehen, sich mit der wörtlichen Uebersetzung zu begnügen und ψευδάργυρος durch „Scheinsilber" wiederzugeben mit dem Zusatze „von unbekannter Zusammensetzung".

Wenn auch dem Zeitalter Strabo's die Kenntniss des Zinkes aus den erwähnten Gründen so gut wie abgesprochen werden darf, so ist die Stelle geschichtlich doch wichtig genug, sie einer möglichst weitgehenden naturwissenschaftlichen Kritik zu unterziehen und den Schleier, der die Stelle bedeckt, so gut wie möglich mit den wissenschaftlichen Mitteln der Gegenwart zu heben. Der Geograph Strabo hat offenhar selbst nur eine mangelhafte Vorstellung von den naturwissenschaftlichen Dingen seiner Erörterung gehabt und vielleicht Begriffe und Ausdrücke verwechselt, die den Wirrwarr seiner Rede verursacht haben.

Die Stelle findet sich gelegentlich der Beschreibung der Städte in Troas: Skepsis, Andeira, Assus und Atarneus, und hat nur rein geographischen Zusammenhang mit dem Vorhergehenden und Folgenden. Sie lautet nach dem berichtigten griechischen Texte:

„ἔστι δὲ λίθος περὶ τὰ Ἄνδειρα, ὃς καιόμενος σίδηρος γίνεται· εἶτα μετὰ γῆς τινὸς καμενευθεὶς ἀποστάζει ψευδάργυρον, ἢ (ἡ) προσλαβοῦσα χαλκὸν τὸ καλούμενον γίνεται κρᾶμα, ὅ τινες ὀρείχαλκον καλοῦσι. γίνεται δὲ ψευδάργυρος καὶ περὶ τὸν Τμῶλον."

In deutscher Uebersetzung besagt sie also: „Bei Andeira giebt es einen Stein, der gebrannt zu Eisen wird. Dann mit einer gewissen Erde zusammen verschmolzen, lässt er ψευδάργυρος abtropfen, und dieser (bezogen auf ψευδάργυρος oder diese bezogen auf γῆ) giebt mit Kupfer verbunden das sogenannte κρᾶμα (wörtlich [Metall]-Mischung), das einige auch ὀρείχαλκος nennen. Und solcher ψευδάργυρος kommt auch am Tmolus vor.“ Der ὀρείχαλκος des Strabo ist, nach den Zeitverhältnissen zu rechnen, mit Sicherheit als die Kupfer-Zinklegirung anzusehen, also mit Messing zu übersetzen.[1])

Grammatisches Bedenken verursacht der Gebrauch des rückbezüglichen Fürwortes in weiblicher Form. Entweder ist es zu beziehen auf γῆ oder auf ψευδάργυρος, der analog dem weiblichen λιθάργυρος bei Dioskorides V, 102 an unserer Stelle auch als weiblich betrachtet werden kann. Das erstere ist weniger anzunehmen in Rücksicht darauf, dass Fürwort und Hauptwort so weit von einander gestellt sind.

Worauf das Fürwort auch zu beziehen ist, bleibt für die Erklärung von ψευδάργυρος weniger wesentlich. Es muss in beiden Fällen eine zinkhaltige Substanz damit gemeint sein. Denn wenn ψευδάργυρος sowohl als auch die γῆ mit Kupfer Messing giebt, so muss die fragliche Substanz mindestens zinkhaltig sein. Deshalb ist auch die erwähnte Gleichstellung von ψευδάργυρος mit der weisslichen Verbindung des Arseniks und Kupfers kaum haltbar.

Ich würde geneigt sein, aus dem erwähnten Grunde den ψευδάργυρος ohne weiteres als Tropfzink anzusprechen gleich Frantz und Neumann, wenn nicht Strabo die sehr auffallende Behauptung aufstellte, dass der Stein gebrannt Eisen gebe und sich hierdurch erhebliche metallurgische Hindernisse in den Weg stellten. Hierin liegt die Schwierigkeit der Frage, denn es veranlasst nichts zu der Annahme, dass man zu jener Zeit aus den Erzen zwei Metalle nebeneinander dargestellt hat.

Mineralogische Unmöglichkeiten sind weniger vorhanden, denn Zink- und Eisenerze finden sich häufig gemeinsam. Es giebt nach Hofmann[2]) sogar Zinkspat, der bei 37% Zinkoxyd

[1]) Genaueres s. meine Ausf. in d. Ztschr. f. angew. Chem. 1901, S. 1297.

[2]) S. oben.

bis zu 36% Eisenoxyd enthält. Hofmann bezeugt auch, aber leider ohne Quellenangabe, dass heute noch auf der Insel Siphnos zum Beispiel Zinkblende neben Eisenkies, Roth- und verwittertem Spateisenstein vorkommt. Es ist deshalb die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass auch in Andeira derartige Erze gebrochen und in der Eisenindustrie daselbst verwendet worden sind. Wenngleich auch andere alte Schriftsteller von einer besonderen Eisenindustrie daselbst meines Wissens nichts erwähnen, so ist doch anzunehmen, dass sich zahlreiche Eisenminen dort gefunden haben in Rücksicht auf den Eisenreichthum des Ida nach Ps. Herod. v. Hom. 20 (S. 11 Westerm.), Clem. Alex. Strom. I, 21, 136, S. 401 P., auch Diod. XVII, 7. Es lohnt sich deshalb vielleicht, die ψευδάργυρος-Frage im besonderen vom Gesichtspunkte der antiken Eisengewinnung zu beurtheilen.

Ohne die Kenntniss des damaligen Schmelzbetriebes aber wäre hier nichts zu erreichen. Blümner[1]), die Autorität auf dem Gebiete der antiken Technologie, möge hierbei die Führung übernehmen. (Bd. 4, S. 217 ff.) Andeutungen über die Bauart der alten Schmelzöfen bei alten Schriftstellern sind nicht bekannt, wir sind deshalb auf die Ueberreste antiker Schmelzhütten angewiesen. Zu Strabo's Zeit wird man bereits von dem primitivsten Grubenverfahren zur Erbauung von Heerden oder Oefen übergegangen sein, wenigstens spricht sein Zeitgenosse Virgil Aen. VIII 664, chalybs vasta fornace liquescit. Welcher Art die kleinasiatischen Eisenschmelzöfen in Andeira und dem unweitgelegenen Kappadozien (Plin. 34, 142) gewesen sind, entzieht sich zur Zeit unserer Beurtheilung. Römische Schmelzanlagen müssen den Maasstab unserer Betrachtungen abgeben. Es sind Oefen gefunden worden mit Gebläse, d. h. künstlicher Luftzuführung, und solche mit natürlicher Luftzufuhr, sogen. Windöfen. Diese sind häufig an Bergabhängen angelegt worden. Ihr Schacht ist etwa 2,5 Met. tief und mit einem feuerfesten Thonfutter von etwa 0,4 Met. innen ausgekleidet[2]). Beim Schmelzen hat man besonders die Kohle von Fichtenholz verwendet, Plin. 33, 94., die lagenweise

[1]) S. oben.

[2]) Mittheilung der antiquar. Gesellsch. zu Zürich, Bd. 17, Nr. 4.

mit Schichten von Erzstücken in den Schacht gefüllt worden ist. Man hat sich auch gewisser Zuschläge beim Schmelzen bedient, Ps. Arist. mir. ausc. 48, S. 833 B, 21: hier der πυρίμαχος λίθος = irgend ein Flussmittel. Theophrast. de lapid. 9. spricht in ähnlichem Sinne.

Vielleicht denkt in unserem Falle Strabo bei der mitverschmolzenen γῆ ebenfalls an ein derartiges Fluss- oder Zusatzmittel, ob mit Recht oder Unrecht, bleibe dahingestellt. Angenommen, die γῆ ist wirklich ein Zinkerz gewesen, so könnte man in Rücksicht darauf, dass die Alten nach Blümner IV, S. 226 Stichlöcher im unteren Theile des Schachtes benutzt haben, bei einem genügenden Vorrath an Kohle und einer ausreichenden Bedeckung des Schachtes von oben, an eine destillatio per descensum erinnert werden, ähnlich dem heutigen englischen Verfahren zur Zinkgewinnung ohne complicirte Kondensationseinrichtung. Es berechtigt indess nichts zu der Annahme, dass derartige Deckel in Gebrauch gewesen sind. Ausserdem würde in Folge der specifischen Gewichtsverhältnisse von Eisen und Zink das Zink zu oberst bleiben, während das „Abtropfende" das Eisen sein würde, welches Strabo mit σίδηρος bezeichnet hätte.

Der normale chemisch-metallurgische Vorgang bei der Verschmelzung von Zink- und Eisenerzen ist für das Zink folgender: Es verflüchtigt sich, indem es die Flamme sichtbar heller färbt, wovon Strabo nichts erwähnt. Es entweicht entweder mit den austretenden Gasen, oder es setzt sich an den kälteren Theilen des Ofens als Oxyd ab. Metallisches Zink kann nicht dabei entstehen. Näheres hierüber bringt Bolley's Handbuch der chem. Technologie Bd. VII, Metallurgie von Stölzel S. 292.

Eine Möglichkeit, aus einem mit Eisen- und Zinkerzen dicht beschickten Ofen bei grossem Vorrath an Kohle ein silberähnliches (ψευδάργυρος) Metall zu erzeugen, wäre metallurgisch so denkbar, dass die Zinkerze bei einer nicht zu hohen Temperatur schmelzen und die durch die Kohle reducirten Zinktropfen unter den günstigsten Umständen sich nicht verflüchtigen, sondern mit dem noch nicht geschmolzenen Eisen in Berührung bleiben. Unter dieser Bedingung nimmt das Zink leicht 3 bis 4% Eisen auf und könnte auch in diesem Zustande an geeigneten

Stellen abtropfen.[1]) Die Legirung ist von grauweisser (ψευδάργυρος) Farbe und wird, weil sie noch härter ist als Zink, „Hartzink" genannt. Dammer nennt sie „ein in der Verzinkerei abfallendes lästiges Nebenerzeugniss", das bei den Alten erst recht keine Verwendung hätte finden können. Nur unter dieser gegebenen Voraussetzung könnte die Ausführung Strabo's metallurgisch verständlich sein und die Identificirung des ψευδάργυρος mit einer zinkhaltigen Substanz auch metallurgisch gerechtfertigt erscheinen, um so mehr als diese Identificirung mit Strabo's Angabe, dass der ψευδάργυρος mit Kupfer Messing gebe, im Einklange steht.

Strabo's Zusatz, dass es auch am Tmolus (in Lydien) ψευδάργυρος gebe (γίνεται), besagt für unsere Annahme fast nichts. Er selbst berichtet 14, S. 680 und 13, S. 591 von Goldgruben daselbst, die aber schon zu seiner Zeit erschöpft und verlassen sind. Von einer anderen Metallindustrie an jenem Berge wird weder bei ihm noch anderen etwas erwähnt. Ein Hinweis auf das nahe gelegene Kadmusgebirge mit der καδμεῖα = Zinkerz[2]) würde unsere Annahme nicht widerlegen.

Den Eisenproducenten von Andeira mochte das Abtropfen von ψευδάργυρος wohl sehr auffallen, so dass es auch in ferner stehenden Kreisen bekannt geworden sein mag, daher die Bemerkung Strabo's hierüber inmitten der geographischen Beschreibung. Aber irgend eine Verwendung hat der ψευδάργυρος nicht finden können — wie heute noch nicht einmal das eisenhaltige Zink —, deshalb findet er ausserdem keine Erwähnung mehr. Für die Geschichte des Zinkes mag die Stelle insofern von Bedeutung sein, als sie möglicherweise den ersten unbeabsichtigten, allerdings misslungenen Versuch zur Darstellung metallischen Zinkes überliefert.

Im Anschlusse hieran würde eine chemische Besprechung der Stelle Dioskorides V, 84 am Platze sein, weil auch sie von einigen im Sinne der antiken Zinkgewinnung ausgelegt worden ist.[3]) Da ich aber zu demselben verneinenden Urtheil gekommen bin, wie Hofmann in der „Berg- und Hüttenmänn. Ztg." 1882, S. 527 und 528, so möge ein Hinweis auf seine vortreffliche

[1]) Vgl. hierüber Dammer, Handb. d. Technologie 1895, Bd. 2, S. 51.
[2]) S. Frantz, a. a. O. 1883, S. 158.
[3]) Vgl. F. Hoefer, Histoire de la Chimie 1866, I, 133.

Ausführung genügen. Andere Belege werden von denjenigen, welche den Alten die Kenntnis des metallischen Zinkes wenigstens aus litterarischen Gründen zusprechen möchten, nicht angeführt.

Die Kritik lehrt hinsichtlich der Geschichte des Zinkes, dass nichts dafür spricht, jene Vermuthung zu einer Thatsache werden zu lassen, die sich auf litterarische und archäologische Beweise gründet.

In allgemein wissenschaftlicher Beziehung ist die Kritik vor allem ein Beweis, dass namentlich Studien über antike Realien nur durch das Zusammenwirken vieler zu einem erspriesslichen Ziele führen. Ebenso wie die Paläontologie fast alle Zweige der beschreibenden Naturwissenschaften gebraucht und die Archäologie ein Verbindungsglied zwischen der Geologie und Geschichte bildet, so sind auch unsere Untersuchungen nicht nur mit vielen Seiten der Philologie und Geschichte, sondern ganz besonders mit fast allen Naturwissenschaften aufs engste verknüpft, und ein Urtheil hat nur bei Berücksichtigung aller in Frage stehenden Disciplinen Anspruch auf Vollkommenheit.

Berlin, im August 1902.

Ueber die Einwirkung von arylsulfinsauren und arylthiosulfonsauren Salzen sowie Thiophenolaten auf Phtalylchlorid;

von

J. Troeger und V. Hornung.

(Mittheilung aus dem pharmaceutisch-chemischen Laboratorium der Herzoglich Technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Im Nachstehenden mag kurz über verschiedene Versuchsreihen, die wir mit Phtalylchlorid einerseits und sulfinsauren bezw. thiosulfonsauren Salzen sowie Mercaptiden andererseits ausgeführt haben, berichtet werden. Diese Versuche sind nicht als vollständig abgeschlossen zu betrachten, da bei dem Analysiren der mit sulfinsauren Salzen und mit Mercaptiden erhaltenen Reactionsprodukte sich uns grosse Schwierigkeiten darboten.

Obgleich diese Körper sehr gut krystallisirende Produkte

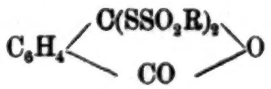
darstellen, war es uns fast unmöglich, befriedigende Werthe bei den Schwefelbestimmungen zu erhalten. Da nun in vielen Fällen die Schwefelbestimmung den einzigen Aufschluss über die Zusammensetzung der fraglichen Reactionsprodukte geben konnte, so haben wir schliesslich auf einen endgültigen Abschluss dieser Versuche verzichten müssen, zumal durch die vielen erfolglos ausgeführten Analysen unser Material zu Ende ging und mit ihm das Ausgangsmaterial, insbesondere die Mercaptide. Trotzdem uns langjährige Erfahrungen in Bezug auf Schwefelbestimmungen zur Seite standen, gelang es uns nicht, auch nur einen Analysenweg zu ermitteln, der uns zuverlässige Resultate ergeben hätte. Die Methode nach Carius mit rauchender Salpetersäure führte häufig selbst bei dreitägigem Erhitzen nur bis zur Sulfonsäurebildung. Die völlig zerstörte Substanz gab in solchen Fällen nach dem Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von Chlorbaryum dann keine oder nur eine geringe Fällung. Auch als Brom der rauchenden Salpetersäure zugefügt wurde, waren die Ergebnisse nicht viel günstiger.

Ohne Erfolg wandten wir ferner die Methode an, bei der die Substanz mit Soda und Salpeter geschmolzen wird, sowie das von Brügelmann[1]) empfohlene Verfahren, bei dem die Substanz in einem mit Kalk gefüllten Rohre im Sauerstoffstrome verbrannt wird. Schliesslich führte eine Methode zum Ziele, die von Liebig stammt, leider aber meist etwas zu hohe Werthe ergiebt. Dieselbe besteht darin, dass man die Substanz in einer Silberschale mit einigen Grammen pulverisirten Aetzkalis bestreut, dann mit Alkohol das Ganze anfeuchtet und nach dem Abdampfen über freier Flamme vorsichtig erhitzt. Alsdann trägt man nach und nach Salpeter ein in die mit einem Uhrglase überdeckte Schale und erhitzt so lange, bis die Schmelze weiss gebrannt ist. Nach dem Erkalten nimmt man dann in Wasser auf und fällt nach dem Ansäuern mit Chlorbaryum die Schwefelsäure aus. Nicht alle die in dieser Arbeit beschriebenen Produkte boten die oben erwähnten Schwierigkeiten bei der Schwefelbestimmung, sondern meist nur diejenigen, welche aus Mercaptiden bezw. sulfinsauren Salzen und Phtalylchlorid erhalten worden waren.

[1]) Ztschr. anal. Chem. **15**, 1; **16**, 1.

Phtalylchlorid und arylthiosulfonsaure Salze.

Die Versuche zeigen, dass der Rest der Arylthiosulfonsäure nicht die beiden Chloratome zu vertreten vermag, dass also Körper von der Formel



nicht hierbei entstehen. Es wirkt vielmehr das Phtalylchlorid analog wie Chlor oder Jod, entzieht 2 Mol. thiosulfonsaurem Salz die Metallatome unter Bildung von Chlormetall und führt zu wenig beständigen Verbindungen von der Formel $RSO_2S—SSO_2R$, sog. Tetrathionverbindungen, die wie der Eine von uns in Gemeinschaft mit R. Otto[1]) und mit V. Hornung[2]) früher schon nachgewiesen hat, beim Umkrystallysiren im Sinne der nachstehenden Gleichung zerfallen:

$$2(RSO_2S)_2 = (RSO_2)_2S_3 + (RSO_2)_2S.$$

Phtalylchlorid und benzolthiosulfonsaures Kalium. Lässt man beide Substanzen in alkoholischer Lösung aufeinander einwirken, so tritt starke Reaction ein und nadelförmige Krystalle werden gleichzeitig mit Chlorkalium abgeschieden. Diese Krystalle wurden gesammelt, durch Waschen mit Wasser vom Chlorkalium befreit, zeigten jedoch keinen einheitlichen Schmelzpunkt. Auch weitere Krystalle, die aus der alkoholischen Mutterlauge sich ergaben, schmolzen nicht glatt und scheinen, wie aus der nachstehenden Analyse ersichtlich, für ein Gemisch einer Tri- und Tetrathionverbindung zu sprechen oder für eine durch irgend ein Nebenprodukt verunreinigte Tetrathionverbindung.

I. 0,2514 Grm. Substanz gaben 0,3786 Grm. CO_2, entsprechend 0,10325 Grm. C = 41,07 % C und 0,0638 Grm. H_2O, entspr. 0,07088 Grm. H = 2,81 % H.

II. 0,2104 Grm. Substanz gaben nach Carius 0,5064 Grm. $BaSO_4$ = 0,0695 Grm. S = 33,03 % S.

Berechnet auf die Formeln:		Gefunden:
$C_{12}H_{10}S_4O_4$:	$C_{12}H_{10}S_3O_4$:	
C = 41,6	45,86	41,07 %
H = 2,9	3,18	2,81 „
S = 37,0	30,58	36,03 „.

[1]) Ber. 24, 1126. [2]) Dies. Journ. [2] 60, 113.

Aus dieser Analyse geht hervor, dass das gut krystallisirte Reactionsprodukt keinen einheitlichen Körper, sondern ein Gemisch darstellt, welche Annahme sich bei der Schmelzpunktsbestimmung bestätigte. Das Produkt sinterte bei 105° und war bei 107° ziemlich aber nicht vollständig geschmolzen. Da die Verbindung $C_{12}H_{10}S_4O_4$, wie früher[1]) schon nachgewiesen bei 76°—77° schmilzt, sich aber sehr leicht beim Umkrystallisiren aus Alkohol in Tri- und Pentathionverbindung spaltet, so erklärt sich hieraus der obige Analysenbefund.

Phtalylchlorid und p-toluolthiosulfonsaures Kalium. Giebt man beide Bestandtheile in alkoholischer Lösung zusammen, so erhält man neben Chlorkalium das Reactionsprodukt in Krystallen, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol einen Körper ergeben, in dem nach den Analysen eine Pentathionverbindung, die als Spaltungsprodukt der Tetrathionverbindung entstanden ist, vorzuliegen scheint.

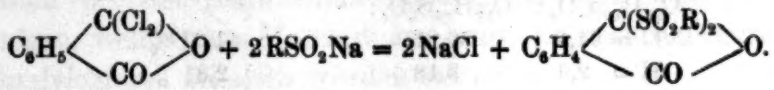
I. 0,4104 Grm. Substanz gaben 0,6156 Grm. CO_2, entsprechend 0,1679 Grm. C = 40,91 % C und 0,1150 Grm. H_2O, entspr. 0,01277 Grm. H = 3,11 % H.

II. 0,4002 Grm. Substanz gaben 0,6026 Grm. CO_2, entsprechend 0,1643 Grm. C = 41,06 % C und 0,1100 Grm. H_2O, entspr. 0,0122 Grm. H = 3,05 % H.

III. 0,2267 Grm. Substanz gaben nach Carius 0,6530 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,089682 Grm. S = 39,40 % S.

Berechnet auf die Formel $(C_7H_7SO_2S)_2S$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 41,37	40,91	41,06	—
H = 3,44	3,11	3,05	—
S = 39,40	—	—	39,40 %.

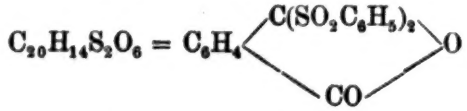
Nachdem somit erwiesen ist, dass sich die Reste der Arylthiosulfonsäuren an Stelle der Chloratome in Pthalylchlorid nicht einführen lassen, haben wir arylsulfinsaure Salze auf Phtalylchlorid einwirken lassen und gelangten hierbei zu Körpern, die sich im Sinne der nachstehenden Gleichung bilden:



[1]) Dies. Journ. [2] 60, 114.

Phtalylchlorid und benzolsulfinsaures Natrium. Giebt man zu einer alkoholischen Lösung von benzolsulfinsaurem Salz Phtalylchlorid, so tritt sofort Reaction ein und neben Chlornatrium scheidet sich das Reactionsproduct ab, das nach dem Waschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisirt, Nadeln liefert, die unter vorherigem Sintern bei 193°—194° schmelzen. Man kann auch zu demselben Körper kommen, wenn man das fein pulverisirte benzolsulfinsaure Salz mit Phtalylchlorid bis zum Beginn der Reaction gelinde erwärmt.

Dass in dem so erhaltenen Körper vom Schmelzp. 193° bis 194° ein Bi-phenyl-sulfon-phtalid von der Formel



vorliegt, bestätigen die folgenden Analysen.

I. 0,1596 Grm. Substanz gaben 0,3390 Grm. CO_2, entsprechend 0,0924 Grm. C = 57,9 % C und 0,0458 Grm. H_2O, entspr. 0,005088 Grm. H = 3,19 % H.

II. 0,2380 Grm. Substanz gaben 0,5070 Grm. CO_2, entsprechend 0,1521 Grm. C = 58,09 % C und 0,0824 Grm. H_2O, entspr. 0,009155 Grm. H = 3,85 % H.

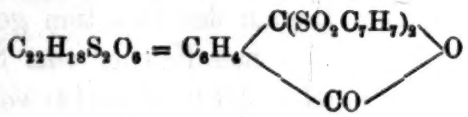
III. 0,2252 Grm. Substanz gaben nach Carius 0,2391 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,032838 Grm. S = 14,58 % S.

IV. 0,2034 Grm. Substanz gaben nach Liebig 0,2364 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,033325 Grm. S = 16,3 % S.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:			
$C_{20}H_{14}S_2O_6$:	I.	II.	III.	IV.
C = 57,97	57,9	58,09	—	—
H = 3,48	3,19	3,85	—	—
S = 15,45	—	—	14,58	16,3 %.

Abgesehen von den Schwefelbestimmungen haben die Analysen richtige Resultate ergeben. Dass diese Schwefelbestimmungen nach Carius immer zu niedere Werthe ergaben, hat seinen Grund darin, dass Sulfonsäuren sich bilden, die nur sehr schwierig eine Spaltung erfahren. Nach der von Liebig stammenden Methode wurde meist immer ein Plus an Schwefel erhalten, der auf den Schwefelgehalt des Leuchtgases zurückzuführen ist, mit dem das Schmelzen in der Silberschale bewirkt wurde. Spätere Bestimmungen, bei denen ein Spiritusbrenner zum Erhitzen verwendet wurde, zeigten, dass sich dieser Nachtheil der genannten Methode vermeiden lässt.

Phtalylchlorid und p-toluolsulfinsaures Natrium. Lässt man Phtalylchlorid auf eine alkoholische Lösung des Salzes reagiren, so tritt sofort Reaction ein und neben Chlornatrium wird ein weisser krystallinischer Körper abgeschieden, der durch Waschen mit Wasser von Chlornatrium befreit, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 239° bildet. Dieses Reactionsprodukt ist nach der Analyse als Bi- p- tolylsulfonphtalid von der Formel



anzusehen.

I. 0,2282 Grm. Substanz gaben 0,4962 Grm. CO_2, entsprechend 0,13532 Grm. C = 59,29 % C und 0,0798 Grm. H_2O, entspr. 0,08866 Grm. H = 3,88 % H.

II. 0,2066 Grm. Substanz gaben nach Liebig 0,2260 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,03104 Grm. S = 15,02 % S.

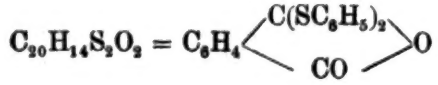
III. 0,1630 Grm. Substanz gaben 0,1664 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,02285 Grm. S = 14,02 % S.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:		
$C_{22}H_{18}S_2O_6$:	I.	II.	III.
C = 59,73	59,29	—	—
H = 4,07	3,88	—	—
S = 14,48	—	15,02	14,02 %.

Nachdem somit erwiesen war, dass der Rest einer Arylthiosulfonsäure sich nicht an Stelle der Chloratome in das Phtalylchlorid einführen lässt, während andererseits die Einführung eines Arylsulfonsäurerestes gelingt, haben wir zum Schluss noch die Einwirkung von Mercaptiden auf Phtalylchlorid geprüft und sind auch hier zu einem positiven Ergebniss gelangt.

Phtalylchlorid und Bleithiophenol. Giebt man zu trockenem, fein pulverisirtem Bleithiophenol langsam Phtalylchlorid, so tritt an der Stelle, wo der Tropfen das Bleithiophenol berührt, lebhafte Umsetzung ein und die Masse wird weiss. Man schüttelt so lange oder lässt unter zeitweiligem Umschwenken so lange einwirken, bis die gelbe Farbe des Bleithiophenols völlig verschwunden ist und das Reactionsprodukt gleichmässig weiss erscheint. Fügt man jetzt in der Kälte Alkohol hinzu und filtrirt man von dem Chlorblei ab, so

scheidet das kalte alkoholische Filtrat nach kurzem Stehen schön glänzende Krystallblättchen ab, die bei 84°—85° schmelzen und wie aus der Analyse ersichtlich ist, das Bi-thiophenolphtalid

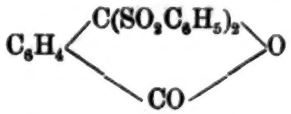


darstellen.

0,1572 Grm. Subst. gaben 0,3968 Grm. CO_2, entspr. 0,10822 Grm. C = 68,84 % C und 0,0558 Grm. H_2O, entspr. 0,0062 Grm. H = 3,94 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{20}H_{14}S_2O_2$:	Gefunden:
C = 68,57	68,84 %
H = 4,0	3,94 „.

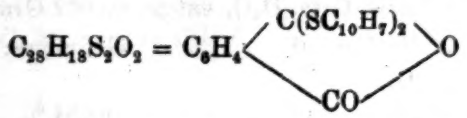
Es war anzunehmen, dass dieses Bi-thiophenolphtalid durch oxydirende Agentien in das Bi-phenylsulfonphtalid



sich verwandeln lässt. Diese Annahme bestätigte sich. Als wir das Bi-thiophenolphtalid, in Eisessig gelöst, mit Kaliumpermanganat oxydirten und nach vollendeter Oxydation das Mangansuperoxyd durch Zusatz von wässriger schwefliger Säure beseitigten, blieb das Bi-phenylsulfonphtalid als weisser, im Wasser unlöslicher Körper zurück, der nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 193°—194° zeigte.

Phtalylchlorid und β-Naphtylsulfhydrat. Die alkoholische Lösung von Naphtylsulfhydrat wurde mit der berechneten Menge metallischen Natriums versetzt, um das Sulfhydrat in sein Natriummercaptid überzuführen und die Lösung alsdann mit der berechneten Menge Phtalylchlorid versetzt. Es tritt sofort starke Reaction ein; das Reactionsprodukt scheidet sich neben Chlornatrium ab. Nachdem das Chlornatrium durch Waschen mit Wasser beseitigt ist, hinterbleibt das krystallinische Reactionsprodukt, das jedoch keinen einheitlichen Körper darstellt, sondern ein Gemisch von Blättchen und Nadeln bildet. Behandelt man dieses getrocknete Krystallgemisch mit Essigäther in der Kälte, so gehen die Krystallblättchen in Lösung und scheiden sich aus der filtrirten Lösung allmählich wieder aus: Diese Krystallblättchen bestehen, wie

wir durch eine grosse Anzahl von Versuchen feststellen konnten, aus β-Naphtyldisulfid, dessen Schmelzpunkt sehr oft jedoch, wahrscheinlich in Folge von kleineren Verunreinigungen, etwas zu niedrig gefunden wurde. Die Analyse bestätigte jedoch, dass diese Blättchen nichts anderes als das genannte Disulfid sein konnten. In dem durch Essigäther vom Disulfid befreiten Reactionsprodukte, das aus Krystallnadeln besteht, liegt nunmehr das eigentliche Bi-thionaphtolphtalid



vor. Dasselbe wurde nochmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt und bildet dann Krystallnadeln, die bei 153°—154° schmelzen.

I. 0,1504 Grm. Substanz gaben 0,4136 Grm. CO_2, entsprechend 0,1128 Grm. C = 75,0 % C und 0,0506 Grm. H_2O, entspr. 0,00562 Grm. H = 3,73 % H.

II. 0,1310 Grm. Substanz gaben 0,3594 Grm. CO_2, entsprechend 0,09802 Grm. C = 74,8 % C und 0,0438 Grm. H_2O, entspr. 0,00486 Grm. H = 3,71 % H.

III. 0,1294 Grm. Substanz gaben 0,3530 Grm. CO_2, entsprechend 0,09627 Grm. C = 74,4 % C und 0,0444 Grm. H_2O, entspr. 0,00493 Grm. H = 3,81 % H.

IV. 0,1238 Grm. Substanz gaben 0,1328 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,01824 Grm. S = 14,73 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{28}H_{18}S_2O_2$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C = 74,66	75,0	74,8	74,4	—
H = 4,0	3,73	3,71	3,81	—
S = 14,2	—	—	—	14,73 %.

Wir haben schliesslich noch die Einwirkung von Phtalylchlorid auf α-Naphthylsulfhydrat untersucht, erhielten hierbei ein gelblich weisses Pulver, dessen Analysenwerthe auf ein Gemisch von α-Naphtyldisulfid und Bithionaphtolphtalid hinhiewiesen. Da hier die Trennung dieser beiden Körper sich nicht so leicht bewerkstelligen liess wie bei dem entsprechenden β-Produkt, so musste eine Isolirung des Phtalids unterbleiben.

Untersuchungen aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LIV. Benzocyanaldoxim und Abkömmlinge;

von

M. R. Zimmermann.

Schon frühzeitig hatte man die Bemerkung gemacht, dass die Methylenwasserstoffatome durch die Nachbarschaft zweier sogenannter „negativer Gruppen“ besonders reactionsfähig werden. Zu den negativen Gruppen rechnet man die Halogene, die Nitrogruppe, die Acyle, das Carboxyl, die Aldehydgruppe, das Cyan und das Phenyl. Die atomlockernde Eigenschaft des Phenyls kann wiederum durch die anderen negativen Gruppen gesteigert werden. Durch die ausserordentliche Mannigfaltigkeit der möglichen Variirung hat sich diese Reaction als ein äusserst wichtiger Baustein im Gebäude der synthetischen, organischen Chemie erwiesen. Victor Meyer[1]) zeigte so die Ueberführung von Methylenverbindungen in Oxime durch die Einwirkung der salpetrigen Säure. Das erste auf diesem Wege erhaltene Oxim war das Nitroacetaldoxim[2]):

$$CH_3CH_2.NO_2 + NO.OH = H_2O + \begin{matrix} CH_3 \\ NO_2 \end{matrix}\!\!>\!C{=}N.OH.$$

Diese Reaction ist im Laufe der Jahre bedeutend ausgebaut worden unter gleichzeitiger Variation der Ausführungsform.

Victor Meyer wandte zuerst Nitrit und verdünnte Mineralsäure an, später benutzte er[3]) Amylnitrit und Natriumalkoholat. An Stelle des Alkalis kann auch Salzsäure[4]) treten, wenn die Natur der reagirenden Stoffe dies als wünschenswerth erscheinen lässt. Welchen Einfluss die Ausführung ein und derselben Methode auf die Ausbeute ausübt, zeigt Ivanchitch[5]) in seiner jüngsten Veröffentlichung, welche bei der Abfassung dieser Arbeit nicht in der wünschenswerthen Weise in Betracht gezogen werden konnte.

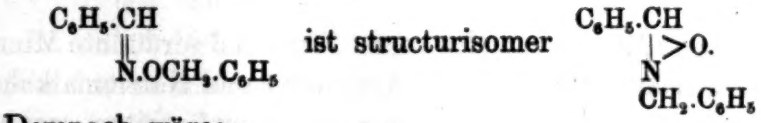
---

[1]) Ber. **10**, 2075. [2]) Das. **6**, 1492 u. s. w.
[3]) Ber. **21**, 1306. [4]) Das. **22**, 526.
[5]) Ber. **35**, 151.

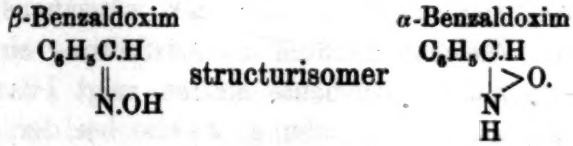
Die Methode, welche zur Darstellung der Benzocyanaldoxime benutzt wurde, beruht auf der Entstehung von salpetriger Säure in statu nascendi aus seinen Estern mittelst Natriumalkoholat. In Bezug auf Ausbeute erwies sich die Natur des an Nitrit gebnndenen Alkohols als einflusslos; Aethylnitrit und Amylnitrit liessen keinen wahrnehmbaren Unterschied betreffs der erzielten Ausbeute erkennen.

Die Synthese von Benzocyanaldoxim aus Benzoylcyanid und Hydroxylamin, also entsprechend dem gewöhnlichen Wege der Darstellung von Oximiden aus carbonylhaltigen Verbindungen mit Hydroxylamin, ist nicht realisirbar, wie bereits v. Pechmann[1]) und Hausknecht[2]) gezeigt haben. Die Benzoylcyanide sind ihrer chemischen Natur nach den Säurechloriden analog.

Wenige Jahre nach der Entdeckung der Bildung der Oxime wurde auch die Bemerkung der Bildung quantitativ gleichzusammengesetzter, in ihrer Constitution mit den Oximen augenscheinlich übereinstimmender Verbindungen gemacht. Die erste Mittheilung darüber rührt von E. Beckmann[3]) her. Er fand, dass das salzsaure Salz des Benzaldoxims beim Zerlegen mit Sodalösung ein Isomeres gab, dessen Schmelzpunkt 90° höher lag und das oft schon beim Liegen sich in seine niedrigerschmelzende Modification umwandelte. Beckmann zog aus den Isomerieverhältnissen von Oximäther[4]) nun den Schluss, dass die Bildung der beiden Modificationen der Oxime auf Structurisomerie beruhe, z. B.:



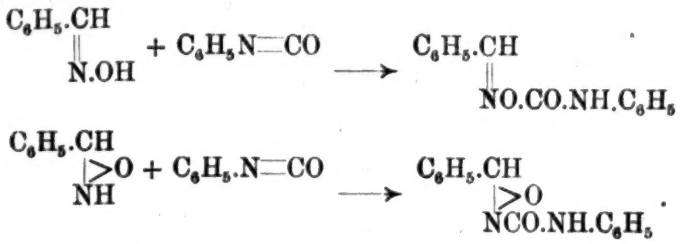
Demnach wäre:



Es zeigte nun Goldschmidt[5]) durch Anlagerung von Carbanil, dass die beiden Benzaldoxime stereoisomer sein

[1]) Ber. 21, 2999. [2]) Das. 22, 329.
[3]) Ber. 20, 2766; 23, 1684; 26, 2856.
[4]) Ber. 22, 429. [5]) Das. 22, 3101.

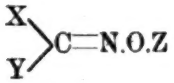
müssten, da die aus beiden Oximen erhaltenen Additionsprodukte leicht ineinander überführbar seien. Wenn dem Benzaldoxim die Beckmann'sche Constitution zukäme, wäre ein solcher leichter Uebergang kaum zu verstehen:



Aus der Thatsache der Bildung structurisomerer Aether aus chemisch einheitlichen Substanzen[1]), dem Factum der leichten Abspaltung von Wasser aus dem β- oder Isobenzaldoxim und Bildung von Benzonitril[2]) und der Ueberführung von α-Benzaldoxim mittelst der Beckmann'schen Umlagerung[3]) in Benzamid, formten nun Hantzsch und Werner[4]) unter Benutzung des Goldschmidt'schen Befundes (s. o.) ihre Hypothese über Stickstoff-Isomerie.[5])

Dieselbe besagt, dass Körper, welche Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff enthalten, in zwei „stereoisomeren" Formen auftreten, da in diesem Fall die drei Valenzen des Stickstoffatomes nicht in einer Ebene liegen, sondern vielmehr nach den Ecken eines Tetraëders hin gerichtet sind, dessen vierte Ecke vom Stickstoffatom selbst eingenommen wird.

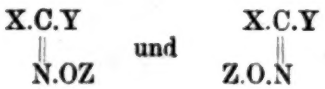
Es können somit Körper von der allgemeinen Formel:



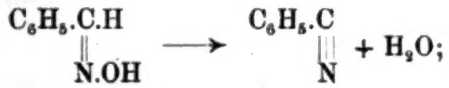
in zwei Configurationen bestehen:

---

[1]) Ber. **22**, 429. [2]) Das. **22**, 433.
[3]) Ber. **19**, 988. [4]) Das. **23**, 1, 1243, 2764.
[5]) Grundriss der Stereochemie von Hantzsch, S. 108.



Formulirt man entsprechend die beiden Benzaldoxime, so versteht man leicht den Uebergang (des einen) durch Wasserabspaltung in Benzonitril und den (des anderen) durch Umlagerung in Benzamid:

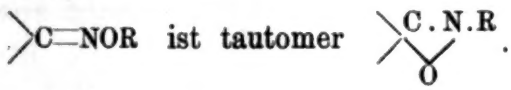


β-Benzaldoxim bildet leicht Nitril,

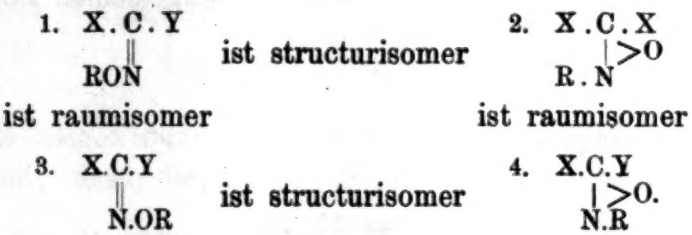
α-Benzaldoxim bildet schwer Nitril.

Die Umlagerung von α-Benzaldoxim lässt sich nicht realisiren, da das intermediär entstehende Benzimidchlorid sehr leicht zerfällt und Benzonitril giebt. Andererseits wäre eine Umlagerung gar nicht möglich, da das α-Benzaldoxim bei Berührung der umlagernden Agentien in das β-Benzaldoxim übergeht.[1]) Die Constitutionsbestimmung ist soweit für das α-Benzaldoxim nur eine indirecte. Nach Hantzsch und Werner[2]) reagiren die stereoisomeren Oxime ausserdem noch als tautomere Verbindungen.

Den Beweis hierfür erbrachte in vorzüglicher Weise Beckmann durch die Benzyläther des Benzaldoxims:



Da nun jedes stereoisomere Oxim in zwei Formen existiren kann, so sind in der Theorie somit 4 Fälle von Isomerie für jedes Oxim möglich:



---

[1]) Ber. 22, 433. [2]) Das. 23, 2764.

Dieser ideale Fall ist noch nicht beobachtet worden; man hat höchstens drei gefunden. Zwei isomere Stickstoffäther kennt man vom Furaldoxim.

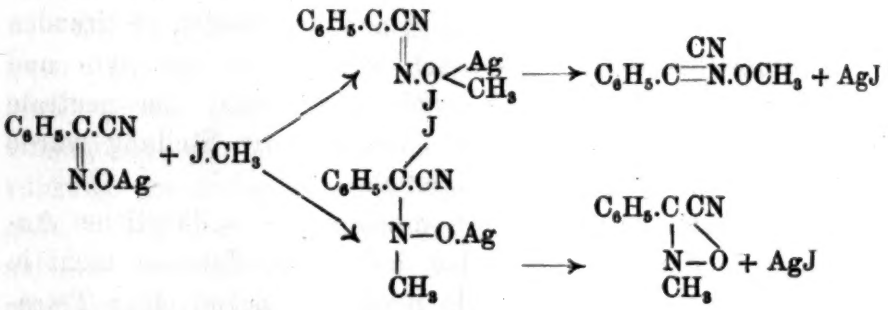
Die Isomerie zwischen Fall 2 und 4 ist vielleicht optische Isomerie und ist lediglich auf die vier verschiedenen Substituenten des Methankohlenstoffes zurückzuführen. Die Existenz dieser zwei isomeren Stickstoffäther des Furaldoxims ist demnach fraglich, beziehentlich setzt sie eine Erweiterung der Hantzsch-Werner'schen Hypothese voraus. Versuche zur Spaltung solcher Stickstoffäther nach den Regeln der für optisch-isomere Kohlenstoffverbindungen geltenden Gesetzen sind wohl bis jetzt nicht unternommen worden.

Die Theorie von Hantzsch und Werner beruht auf der Anziehung der die dritte Affinität des Stickstoffatomes absättigenden Hydroxylgruppe auf einen der beiden restirenden Methansubstituenten. Theoretisch wäre ausser der Syn- und Anti-Configuration demnach noch eine dritte, die neutrale Mittellage darstellend, möglich. Diese dritte Stellung würde die wahre labile Lage versinnbildlichen.

Hantzsch und Werner machen die willkürliche Annahme, dass die drei Affinitäten des Stickstoffatomes nicht in der Ebene liegen, sondern als nach den Ecken eines Tetraëders, von dessen Schwerpunkt aus verlaufend, vorgestellt werden können. Nun ist aber kein Fall bekannt, wo Isomerie von Stickstoffderivaten stattfände, wenn die drei Affinitäten verschieden substituirt oder wenn zwei Affinitäten gleichzeitig abgesättigt werden. Es ist für die Versinnbildlichung der Theorie auch gar nicht nöthig. Wir lassen die Affinitäten des dreiwerthigen Stickstoffatomes in einer Ebene sich erstrecken — also nach den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks —, eine Axe, welche das Dreieck im Schwerpunkt schneidet, würde die beiden Valenzen für die Fünfwerthigkeit repräsentiren. Körperlich gedacht hätte somit das fünfwerthige Stickstoffatom die Gestalt zweier sich mit den Basen berührender Tetraëder. Betrachten wir nun unter diesem Gesichtspunkt die Umwandlung eines Oxims in seine stereoisomeren Formen. Ohne äussere Einwirkung geht keine Umwandlung des einen Oxims in das andere vor sich. Bildet sich aber z. B. ein Salz, sagen wir das Chlorid, so springen — wenn wir obige

Vorstellung acceptiren — mit einmal zwei Tetraëder aus der Fläche hervor. Durch Supervalenzen üben das Chloratom und das Methinwasserstoffatom eine anziehende Kraft aufeinander aus, derzufolge eine Ablenkung des Doppeltetraëders aus der neutralen Stellung, beziehentlich der überhaupt gerade eingenommenen, stattfindet. Die Bewegung wird aufhören, sobald das Kohlenstofftetraëder mit seiner Fläche die Stickstoffdoppelpyramide berührt. Dasselbe lässt sich für das Natriumsalz des Oxims aus anführen, wenn das Methinwasserstoffatom durch eine negative Gruppe ersetzt ist, z. B. durch Cyan, wie dies in den Benzocyanaldoximen vorliegt.[1])

Die Bildung structurisomerer Aether aus den Oximen lässt sich wohl nur durch additionelle Zwischenprodukte erklären:



Dasselbe gilt auch für die Darstellung von Oximäthern aus Aldoximen und Ketoximen mit Alkylhaloiden. Die Ausbeute an Sauerstoff- bezw. Stickstoffäther ist natürlich davon abhängig, welche von den beiden Anlagerungsmöglichkeiten bevorzugt wird, und es kann die Ausbeute des einen im Verhältniss zu der des anderen ungewöhnlich gross sein.[1])

Zur Untersuchung des Einflusses, den die Cyangruppe[2]) auf die Entstehungsmöglichkeit und die Beständigkeit von isomeren Oximen ausübt, wurde die Darstellung des Benzocyanaldoxims und seiner Abkömmlinge unternommen. Es ergab sich eine vollkommene Uebereinstimmung mit den bisherigen Befunden,

---

[1]) Als merkwürdig muss die Thatsache gelten, dass im Lehrbuch für org. Chemie von Erlenmeyer nicht ein einziger Fall von beobachteter Isomerie bei den Oximen aufgeführt ist, gänzlich abgesehen von der Stellung, die man persönlich zu einer Hypothese einnehmen mag.

[2]) Proceed. Chem. Soc. 177, 76, Dunstan u. Goulding.

die Hantzsch und Werner zur Aufstellung ihrer Hypothese veranlasst hatten.

Bezüglich der Nomenklatur der Benzocyanaldoxime sei bemerkt, dass sich dieselbe aus der Hantzsch-Werner'schen Bezeichnungsweise ableitet durch Substitution des Methinwasserstoffatomes im Benzaldoxim durch Cyan:

Benzosyncyanaldoxim — Benzoanticyanaldoxim.

1. Benzocyanaldoxim.

Das Benzocyanaldoxim oder Isonitrosobenzylcyanid nach der Victor Meyer'schen Bezeichnungsweise ist früher bereits von Alexander Meyer[1]) dargestellt worden, indem derselbe auf die alkoholische Mischung von Benzylcyanid und Natriumalkoholat salpetrige Säure bis zur Sättigung einwirken liess. Nach dem Zusatz von überschüssiger Natronlauge wurde das nicht in Reaction getretene Benzylcyanid mit Aether extrahirt und das Oxim durch Salzsäure als rothes Oel ausgefällt. Durch Extraction mit Aether und Verdunstenlassen des Lösungsmittels wurde die Substanz in gelben Krystallblättchen erhalten, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser rein weiss wurden.

Eine einfachere Darstellungsweise ergab sich durch Anwendung von Amyl- bezw. Aethylnitrit. Man löst $^1/_{10}$ Atomgewicht Natrium in der zwanzigfachen Menge absoluten Alkohols auf, fügt hierzu $^1/_{10}$ Molekulargewicht Benzylcyanid und zu dieser Mischung giebt man in kleinen Portionen unter temporärer Abkühlung $^1/_{10}$ Molekulargewicht Amylnitrit oder, wenn man mit Aethylnitrit arbeitet, das letztere in absolut alkoholischer Lösung hinzu. Es findet sofort die Abscheidung der Natriumverbindung des Benzocyanaldoxims statt in Form hellgelber Blättchen. Nach dem Abkühlen der Reactionsmasse giebt man Aether hinzu und saugt auf der Büchner'schen Nutsche ab. Durch wiederholtes Waschen mit Aether erhält man das Benzocyanaldoximnatrium fast geruchlos und kann nach dem Trocknen im Trockenschrank dasselbe direct zu

[1]) Ber. 21, 1306.

weiteren Umsetzungen benutzen. Die Ausbeute an Natriumsalz beträgt 50 % der Theorie und es gelang unter keinen Umständen, die Ausbeute zu erhöhen. Aus der Mutterlauge kann mittelst Wasserzusatzes das unumgesetzte Benzylcyanid ausgefällt und nach dem Uebertreiben mit Wasserdampf in üblicher Weise gewonnen werden.

Das Benzocyanaldoximnatrium addirt beim Lösen in Wasser vier Moleküle desselben und krystallisirt alsdann in fast farblosen, prismatischen Blättchen aus der concentrirten Lösung aus.

0,1817 Grm. Substanz gaben 0,0536 Grm. Natriumsulfat.

	Berechnet für $C_8H_5ON_2Na + 4$ aq.:	Gefunden:
Na	9,58	9,56 %.

Durch verdünnte Säuren wird aus dem Benzocyanaldoximnatrium das freie Oxim in Form weisser Blättchen vom Schmelzpunkt 129° direct analysenrein erhalten.

Da im Verlauf der Arbeit bei den Chlor- und Nitrosubstitutionsprodukten des Benzocyanaldoxims anscheinend stereosomere Formen derselben Verbindung sich festhalten liesen, so wurde versucht, ob auch dem Stammkörper ein ähnliches Verhalten zukäme. Die angestellten Versuche verliefen negativ, indem durch Einleiten von Kohlensäure als auch durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zur Oximnatriumlösung oder umgekehrt stets Produkte von gleichem Schmelzpunkte resultirten. Zu bemerken ist nur, dass durch Kohlensäure stets unumgesetztes Natriumsalz, mechanisch vom Benzocyanaldoxim eingehüllt, mit niedergerissen wird und so leicht zu Irrthümern Anlass geben kann.

Umlagerung des Benzocyanaldoxims nach Beckmann.

Die zuerst von Beckmann[1]) systematisch durchgeführte und in allen seinen Zwischenstadien erkannte, so hoch interessante Umlagerung der Oxime wurde auch auf das Benzocyanaldoxim ausgedehnt und führte zu dem Phenyloxamid. Die Reaction verläuft quantitativ und ist leicht durchführbar.

1,5 Grm. Benzocyanaldoxim wurde mit der 1,5fachen Menge Phosphorpentachlorid in ätherischer Lösung auf dem

[1]) Ber. 19, 988.

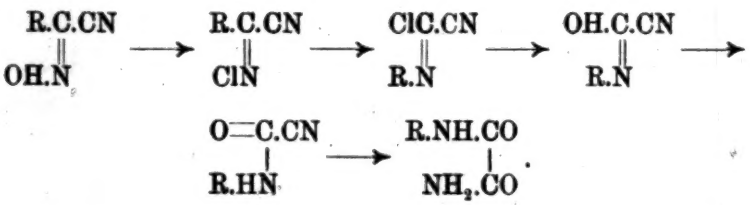
Wasserbad am Rückflusskühler gekocht, bis alles Phosphorpentachlorid verschwunden war und keine Salzsäuredämpfe mehr entwichen. Die ätherische Lösung wurde im Vacuum eingeengt und sodann in Wasser gegossen (wenn man umgekehrt verfährt, erhält man Schmieren). Das krystallinisch ausfallende Reactionsprodukt wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und auf den Thonteller gestrichen. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man das Produkt in zu Drusen angeordneten Nadeln vom Schmelzp. 228°. Der Körper ist identisch mit dem zuerst von Hofmann[1]) aus Cyananilin und Salzsäure erhältlichen Phenyloxamid. Zwecks Vergleichung wurde letzteres nach dem Verfahren von Klinger[2]) aus Phenyloxaminsäureäthylester und Ammoniak hergestellt. Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse waren dieselben, desgleichen die Krystallform.

0,1073 Grm. Substanz gaben 15,5 Ccm. N von 14° und 757 Mm. Druck.

0,1840 Grm. Substanz gaben 0,0842 Grm. H_2O und 0,3958 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_8H_8O_2N_2$:	Gefunden:
C	58,54	58,67 %
H	4,88	5,12 „
N	17,06	16,93 „.

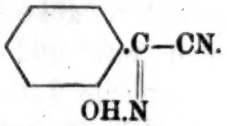
Die Deutung der Ueberführung von Benzocyanaldoxim in Phenyloxamid ist eine einfache. Das intermediär entstehende Benzocyanaldoximchlorid wird nach seiner Umlagerung unter Abspaltung von Salzsäure verseift und giebt so das Phenyloxamid. Der Vorgang wird durch die folgenden Formelbilder veranschaulicht:



Nach der Theorie von Hantzsch und Werner[3]) hätte somit das Benzoanticyanaldoxim vorgelegen:

---

[1]) Ann. Chem. 73, 183. [2]) Das. 184, 279.
[3]) Ber. 23, 1, 1243.



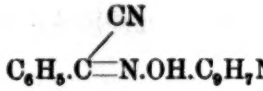
Sehr eigenthümlich ist die Beobachtung, dass die Umlagerung weder beim directen Erhitzen, noch in ätherischer Lösung mit Phosphoroxychlorid oder Phosphortrichlorid zu erzwingen war. Ebensowenig wirkten die sonst so oft gebrauchten Reagentien, wie concentrirte Schwefelsäure, Chlorwasserstoffgas in ätherische Lösung, Essigsäureanhydrid, welche das Benzantialdoxim so leicht in das Benzsynaldoxim umlagern.[1])

Das Verhalten der Cyangruppe im Benzoanticyanaldoxim.

Höchst eigenartig ist das Verhalten der Cyangruppe im Benzocyanaldoxim, indem dieselbe sich höchst resistent gegen chemische Einflüsse verhält, beziehentlich direct abgespalten wird in Form von Blausäure ohne vorherige Bildung eruirbarer Anlagerungsprodukte.

So wurde versucht, Alkohol, Wasser, Schwefelwasserstoff und Wasserstoff anzulagern. Das Resultat war stets dasselbe, indem entweder das Ausgangsmaterial unverändert zurückerhalten wurde oder Zerfall in Blausäure und Benzoësäure eintrat.

Additionsprodukt von Chinolin und Benzocyanaldoxim



Versuche, welche angestellt wurden, ein Syn-Isomeres zu erhalten, führten dazu, das Benzocyanaldoxim mit Chinolin und Pyridin im Einschlussrohr auf 130° zu erhitzen.[2]) Eine Umlagerung wurde nicht erzielt, hingegen zeigte sich, dass das Oxim mit Chinolin eine Doppelverbindung salzartiger Natur — aus gleicher Anzahl Moleküle beider Verbindungen bestehend — liefert. Mittelst Wasserdampf wurde das überschüssige Chinolin abgetrieben, die restirende Flüssigkeit wurde mit Aether ex-

[1]) Ber. 20, 2766; 22, 429; 19, 1507.
[2]) Ber. 23, 800; 24, 2419, 3623.

trahirt und der Auszug eingeengt. Das Produkt erstarrt krystallinisch. Es schmilzt bei 66°.

Alkalien zersetzen die Verbindung und aus der Flüssigkeit wird durch Salzsäure das unveränderte Oxim zurückerhalten.

0,1233 Grm. Substanz gaben 16,5 Ccm. N von 14° und 759 Mm. Druck.

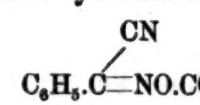
	Berechnet für $C_{17}H_{13}ON_3$:	Gefunden:
N	15,3	15,7 %.

Derivate des Benzocyanaldoxims.

Durch Ersatz des Oximwasserstoffes im Benzocyanaldoxim durch organische Radicale sind einige Ester und Aether dargestellt worden, welche zwar keine besonderen Ergebnisse gezeitigt haben, die aber zum Theil ältere Erfahrungen bestätigen.

Ueber die räumliche Anordnung dieser Verbindungen — ob sich vom Syn- oder Anticyanaldoxim ableitend — ist nichts Genaues anzugeben. Wenn man von den Verhältnissen der Chlor- nnd Nitrosubstitutionsprodukte des Benzocyanaldoxims zurückschliessen will auf das Benzocyanaldoximnatrium selbst, so wäre zu vermuthen, dass das Benzocyanaldoximnatrium die Syn-Configuration besitzt, das hieraus mittelst Säure freigemachte Benzosyncyanaldoxim hingegen sehr unbeständig ist und fast sofort in das Anticyanaldoxim übergeht. Ich bin geneigt dies anzunehmen, da bei den vielen Schmelzpunktbestimmungen des Benzocyanaldoxims sehr oft bei ganz reiner Substanz der Schmelzpunkt zuerst 3°—4° zu niedrig gefunden wurde. Als Ursache dieser Erscheinung nahm ich zunächst einen geringen Feuchtigkeitsgehalt an. Demnach käme den Verbindungen, welche durch Condensation von Benzocyanaldoximnatrium gewonnen wurden; die Syn-Configuration zu.

1. Benzocyanaldoximbenzoat,



$$C_6H_5.C(CN)=NO.CO.C_6H_5.$$

Gleiche Molekulargewichte Cyanaldoximnatrium und Benzoylchlorid wurden bei Gegenwart von Benzol als Verdünnungsmittel condensirt. Die Reaction beginnt von selbst und wird auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Aus Benzol umkrystal-

lisirt, bildet das Benzoat weisse Prismen von Schmelzp. 138°. Es ist leicht löslich in Pyridin, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Ligroïn; unlöslich in Wasser.

0,1702 Grm. Substanz gaben 0,0640 Grm. H_2O und 0,4497 Grm. CO_2.

0,2321 Grm. Substanz gaben 22,1 Ccm. N bei 8° und 760,5 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_2N_2$:	Gefunden:
C	72,00	72,06 %
H	4,00	4,20 „
N	12,2	11,52 „.

2. Benzocyanaldoximcarbäthoxyl,

$$C_6H_5.\overset{CN}{\overset{/}{C}}{=}NO.CO.OC_2H_5.$$

Dasselbe entsteht aus gleichen Molekulargewichtsmengen des Cyanaldoximnatriums und Chlorameisensäureäthylesters unter Benutzung von Ligroïn als Verdünnungsmittel.

Es bildet aus Ligroïn umkrystallisirt farblose Nadeln von Schmelzp. 83°, und ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol.

Aus dem Silbersalz des Benzocyanaldoxims erhält man dasselbe Produkt.

Durch Behandlung in ätherischer Lösung mit trocknem NH_3 wird das Benzocyanaldoximcarbäthoxyl in Urethan und Benzocyanaldoximammonium, ein gelbes, in Blättchen krystallisirendes Produkt von sehr geringer Beständigkeit, zerlegt.

0,1652 Grm. Substanz gaben 0,0700 Grm. H_2O u. 0,3663 Grm. CO_2.

0,1352 Grm. Substanz gaben 15,0 Ccm. N bei 13° und 756 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3N_2$:	Gefunden:
C	60,00	60,47 %
H	4,54	4,71 „
N	12,8	13,04 „.

3. Benzocyanaldoximmethyläther.

Das Natronsalz des Benzocyanaldoxims reagirt selbst im Einschlussrohr mit oder ohne Verdünnungsmittel nicht mit Jodmethyl. Sehr leicht erzielt man die gewünschte Umsetzung, wenn man statt des Natron- das Silbersalz des Oxims zur Reaction anwendet. Am besten arbeitet man in ätherischer Suspension und erwärmt das Reactionsgemisch eine Zeit lang

auf dem Wasserbad. Bei Anwendung geringer Mengen Lösungsmittel verläuft die Reaction etwas stürmisch. Beim Abkühlen der filtrirten Lösung krystallisirt zuerst eine Verbindung in farblosen, quadratischen, lebhaft irisirenden Blättchen aus vom Schmelzp. 131° zu 7,5 % der Gesammtausbeute aus. Der Rest erstarrt beim Stehen eventuell unter Eiskühlung zur compacten Krystallmasse bezw. quadratischen Tafeln vom Schmelzp. 32°, Gesammtausbeute bei Verwendung von 5,6 Grm. Oximsilber und 3,5 Grm. Jodmethyl 2,7 Grm. Methyläther, entsprechend einer Ausbeute von 85 % der Theorie.

Die Trennung der beiden isomeren Verbindungen erfolgt nahezu quantitativ durch Petroläther in der Kälte, worin das bei 32° schmelzende Produkt sich sehr leicht löst (nicht hingegen das bei 131° schmelzende).

Produkt vom Schmelzp. 131°.

Die weitere Reinigung erfolgt durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, woraus es sich in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen abscheidet.

1. 0,1305 Grm. Subst. gaben 0,0722 Grm. H_2O u. 0,3225 Grm. CO_2.
2. 0,0832 Grm. Subst. gaben 0,2068 Grm. CO_2.
3. 0,1334 Grm. Substanz gaben 21,0 Ccm. N von 21° und 752 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_9H_8ON_2$:	Gefunden:		
C	67,50	67,40	67,80	—
H	5,00	6,19	—	—
N	17,50	—	—	17,73 %.

Produkt vom Schmelzp. 32°.

0,1044 Grm. Substanz gaben 0,0459 Grm. H_2O und 0,2575 Grm. CO_2.

0,1011 Grm. Substanz gaben 15,7 Ccm. N bei 17° und 751 Mm. Druck.

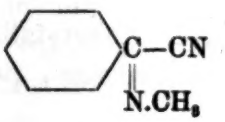
	Berechnet für $C_9H_8ON_2$:	Gefunden:
C	67,50	67,27 %
H	5,00	4,92 „
N	17,5	17,80 „.

Die Analysen ergaben somit, dass beide Körper isomer sind. Die Beobachtung der Entstehung isomerer Aether aus Oximen ist schon früher gemacht worden. Beckmann berichtet darüber in den Berliner Berichten 22, S. 439. Auch V. Meyer und K. Auwers erhielten zwei isomere Methyläther des α- und β-Benzildioxims. Von diesen hierbei auf-

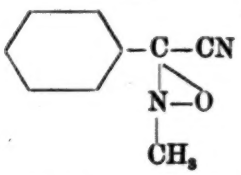
tretenden Isomeren geht die eine mit Salzsäure eine salzartige Verbindung ein, die andere nicht. Angestellte Versuche mit den beiden hier vorliegenden isomeren Methyläthern ergaben, dass der höher schmelzende Körper, mit Chlorwasserstoff in einer Lösung von Aether und Benzol behandelt, farblose Krystalle bildet, welche — wie der Versuch ergab — salzsäurehaltig waren. Da mir jedoch nur geringe Mengen der höher schmelzenden Isomeren zur Verfügung standen, konnte ich keine nähere und eingehendere Untersuchung vornehmen.

Die wahrscheinliche Constitution des bei 32° schmelzenden Körpers ist jedenfalls die mit I bezeichnete, während dem Körper mit Schmelzp. 131° die Configuration II zukommt, welche die tautomere Form der Anticonfiguration darstellt, indem der dreiwerthige Stickstoff

I.

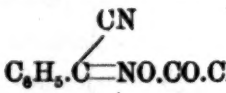


II.



durch Anlagerung von HCl in die fünfwerthige Form übergehen kann.[1])

4. Benzocyanaldoximcarbonylchlorid,



Bei der Wechselwirkung von Chlorkohlenoxyd mit Benzocyanaldoximnatrium entsteht bei Ausschluss aller Feuchtigkeit neben dem Carbonat des Benzocyanaldoxims in geringer Menge noch der obige Körper. Man übergiesst in einem Druckkolben das gut getrocknete Benzocyanaldoximnatrium mit einer durch Phosphorpentaoxyd getrockneten Lösung von Phosgen in Ligroïn. Man lässt 1—2 Tage lang unter öfterem Schütteln stehen und erhitzt sodann am Rückflusskühler kurze Zeit. Aus dem warmen Filtrat der Ligroïnlösung scheidet sich beim Abkühlen diese Verbindung in farblosen bezw. schwach gelblichen, zu Drusen angeordneten Nädelchen vom Schmelzp. 59°

[1]) Ber. 23, 1243.

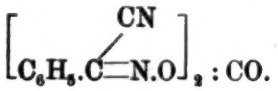
ab. Die erste Krystallisation enthält manchmal Spuren von Carbonat, welches aber in Petroläther so gut wie unlöslich ist und somit beim Extrahiren zurückbleibt.

Die Ausbeute an Benzocyanaldoximcarbonylchlorid beträgt 1,5 Grm. aus 4 Grm. Natriumsalz.

0,1029 Grm. Substanz gaben, mit Merck'schem Kalihydrat zersetzt: 0,0714 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_9H_5O_2N_2Cl$:	Gefunden:
Cl	16,9	17,16 %.

5. Benzocyanaldoximcarbonat,



Das Carbonat des Benzocyanaldoxims entsteht ausschliesslich, falls das mit dem Benzocyanaldoximnatrium zur Wechselwirkung gelangende Chlorkohlenoxyd Feuchtigkeit enthält. Die Ausbeute ist die theoretische. Aus Benzol umkrystallisirt bildet das Carbonat weisse, perlmutterglänzende Blättchen, welche unter Gasentwicklung bei 190° schmelzen.

0,1034 Grm. Substanz gaben 0,0325 Grm. H_2O und 0,2436 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{19}H_{10}O_3N_4$:	Gefunden:
C	64,15	64,23 %
H	3,14	3,52 „ .

Beim Erhitzen des Natriumsalzes des Benzocyanaldoxims mit Chlorkohlenoxydligroïnlösung im Einschlussrohr bei 100° auf die Dauer von 8 Stunden entstanden neben dem Carbonat als Hauptprodukt noch zwei andere Verbindungen, wenn auch in geringer Menge:

1. Durch Extraction mit Ligroïn wurden aus 5 Grm. Natriumsalz 0,1 Grm. einer in gelben, rhombischen Blättchen krystallisirenden Verbindung vom Schmelzp. 137,5° erhalten.

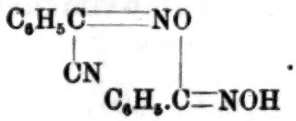
Die geringe Menge an Material machte eine nähere Untersuchung unmöglich.

2. Durch Extraction mit Alkohol liess sich ein Produkt erhalten, welches nach dem Entfärben mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus Benzol — 0,3 Grm. aus 10 Grm. Natriumsalz — weisse Blättchen vom Schmelzp. 90° darstellt. Es ist leicht löslich in Alkohol, mässig in Aether.

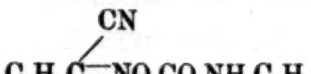
0,1016 Grm. Substanz gaben 0,0484 Grm. H_2O und 0,2488 Grm. CO_2.
0,1070 Grm. Substanz gaben 0,0526 Grm. H_2O und 0,2619 Grm. CO_2.
0,1190 Grm. Substanz gaben 16,3 Ccm. N von 19,5° und 759 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{11}N_3O_2$:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
C	66,42	66,79	66,79	—
H	4,15	5,33	5,37	—
N	15,86	—	—	15,61 %.

Vielleicht hat die Verbindung, welche aus 2 Mol. Benzocyanaldoxime + 1 Mol. HCN entstanden ist, die folgende Constitution:



6. Benzocyanaldoximcarbanilid,



Die Addition von Carbanil an Oxime hat zuerst Goldschmidt[1]) beobachtet. Er benutzte diese Reaction, um zu zeigen, dass α- und β-Benzaldoxim in sterischer und nicht in structureller Beziehung isomer sind. Durch die Einführung des Begriffes „Tautomerie" lassen sich jedoch auf chemischem Wege solche Fragen gar nicht einwandsfrei erklären. Die Addition wurde in benzolischer Lösung von Benzocyanaldoxim und Carbanil durch längeres Erhitzen am Rückflusskühler durchgeführt. Durch Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroïn erhält man das Benzocyanaldoximcarbanilid in weissen Blättchen vom Schmelzp. 134°, welche ausserordentlich lichtempfindlich sind und dadurch intensiv gelb werden.

Ueber die Lichtempfindlichkeit von Additionsprodukten aus Phenylisocyanat und Oximen hat Goldschmidt[2]) früher schon berichtet, und zwar speciell vom Carbanilido-α-Benzilmonoxim.

0,1252 Grm. Substanz gaben 18,2 Ccm. N bei 17,5° und 742 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{11}O_2N_3$:	Gefunden:
N	16,9	16,4 %.

[1]) Ber. 22, 3101. [2]) Das. 22, 3110.

II. p-Nitrobenzocyanaldoxim.

Das zur Darstellung des p-Nitrobenzocyanaldoxims nöthige p-Nitrobenzylcyanid wurde nach der Methode von Gabriel[1]) hergestellt. Es erwies sich jedoch als zweckmässig, eine kleine Abänderung insofern zu treffen, als das Benzylcyanid nicht mittelst rauchender Salpetersäure nitrirt wurde, sondern mit der sogenannten Valentinersäure, also 100 procent. Salpetersäure. Die Reaction verläuft alsdann nicht so heftig; man erzielt eine bessere Ausbeute und der Verbrauch an Salpetersäure ist wesentlich geringer.

Es wurden beispielsweise 24 Grm. Benzylcyanid in 50 Grm. Valentinersäure, die in einem geräumigen Kolben abgewogen waren, zuerst in kleinen Portionen — wegen der ausserordentlichen lebhaften Reaction — unter Kühlung unter der Wasserleitung eingetragen, so dass die Temperatur nicht wesentlich über 33° steigt. Man lässt sodann das Reactionsgemisch 1 Stunde lang ruhig stehen und giesst es dann in Wasser. Das erst ölig sich abscheidende nitrirte Benzylcyanid erstarrt sehr rasch bei guter Arbeit. Man saugt es ab, wäscht die Säure durch wiederholtes Uebergiessen mit Wasser aus und entfernt durch verdünnten Alkohol die Hauptmenge des mit entstandenen Ortho- und Metanitrobenzylcyanides. Erhalten wurden so 27 Grm. Rohprodukt, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus 95 procent. Alkohol sofort reines p-Nitrobenzylcyanid vom Schmelzp. 114,5° gaben. Ausbeute 22 Grm., also nahezu die gleiche Menge an angewendetem Benzylcyanid, während Gabriel nur 0,6 Theil zurückerhielt.

Darstellung von p-Nitrobenzocyanaldoximnatrium.

16,2 Grm. p-Nitrobenzylcyanid werden in heissem, wasserfreiem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 2,3 Grm. Natrium in 45 Ccm. absolutem Alkohol versetzt. Unter lebhaftem Erwärmen tritt sofort ein Farbenumschlag in Tiefviolett ein. Es ist dies eine specielle Reaction auf nitrirte Benzylcyanide.[2]) Bei einigem Stehen scheidet sich aus der alkoholischen Lösung ein rothvioletter Niederschlag ab, der jedenfalls

[1]) Ber. 14, 2342. [2]) Ber. 21, 2477.

aus p-Nitrobenzylcyanidnatrium besteht. Fügt man jetzt unter Abkühlung und in kleinen Portionen 12 Grm. Amylnitrit hinzu, so findet unter lebhafter Reaction ein allmählicher Umschlag aus Rothviolett in Tiefgrün statt. Man lässt so lange stehen, bis die ganze Masse grün gefärbt ist. Nach dem Erkalten fügt man das gleiche Volumen Aether zu und saugt den Niederschlag auf der Büchner'schen Nutsche ab. Man wäscht wiederholt mit Aether nach und erhält so ein gelblichgrünes Produkt. Erhalten werden so 14,5 Grm. Rohprodukt, welches aber durch einen grüngefärbten Körper verunreinigt ist. Zur Trennung von letzteren löst man das Natriumsalz in heissem Wasser, lässt erkalten und filtrirt ab. Die noch grün gefärbte Lösung wird von der noch in geringer Menge vorhandenen Verunreinigung durch Zusatz von wenig Silbernitrat gereinigt. Das sich bildende unlösliche Silbersalz reisst den grünen Farbstoff mit zu Boden und durch Abfiltriren erhält man eine reingelbe Lösung von p-Nitrobenzocyanaldoximnatrium.

Durch Eindampfen erhält man das Natriumsalz in gelblichen Blättchen oder röthlichgelben Nadeln, welches aber im Gegensatz zum Benzocyanaldoximnatrium wasserfrei ist.

Die Ausbeute beträgt 13,5 Grm. Natriumsalz, entsprechend 63 % der Theorie.

0,1920 Grm. Substanz gaben 0,0614 Grm. Natriumsulfat.

	Berechnet für $C_8H_4O_3N_2Na$:	Gefunden:
Na	10,80	10,37 %.

p-Nitrobenzocyanaldoxim.

Durch verdünnte Säuren wird aus der Lösung des Natriumsalzes das p-Nitrobenzocyanaldoxim in gelblichen Nädelchen ausgefällt. Dieselben besitzen beim raschen Trocknen und Erhitzen im Schmelzröhrchen den Schmelzp. 95°; alsdann erstarrt die Masse wieder, um definitiv bei 164°—165° zu schmelzen. Nach einigem Liegen findet man den Schmelzpunkt stets bei 164°—165°.

Zur weiteren Reinigung kann man das Oxim aus siedendem Wasser, in dem es sich mässig löst, umkrystallisiren. Es ist leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol.

Der Uebergang aus einem niedrig schmelzenden Produkt in ein solches von bedeutend höherem Verflüssigungspunkt kann nur durch eine tiefeingreifende Veränderung im Molekül selbst erklärt werden. Die beste Erklärung für ein solches Phänomen giebt zur Zeit die Hantzsch-Werner'sche Hypothese, beruhend auf einer Umlagerung der Hydroxylgruppe des Oxims.

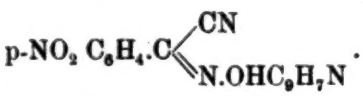
Es wurde nun versucht, die Stellung der stabilen Modification festzulegen. Aus derselben hätte man auf die Constitution der labilen Verbindung zurückschliessen können. Leider blieben alle Versuche, welche nach dieser Richtung hin unternommen wurden, erfolglos. Weder mit Phosphorpentachlorid in ätherischer Lösung oder in Phosphoroxychlorid- bezw. Phosphortrichloridlösung konnte ein Umlagerungsprodukt erhalten werden. Entweder erhielt man direct das Ausgangsmaterial zurück oder es entstanden Phosphorverbindungen, welche, mit Natronlauge behandelt, das Oximnatrium regenerirten.

0,1360 Grm. Substanz gaben 0,0383 Grm. H_2O u. 0,2554 Grm. CO_2.
0,1350 Grm. Substanz gaben 0,0374 Grm. H_2O u. 0,2530 Grm. CO_2.
0,1569 Grm. Substanz gaben 30,2 Ccm. N bei 17,5° und 756 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_8H_5O_3N_3$:	Gefunden:		
C	50,26	51,22	51,11	—
H	2,62	3,15	3,10	—
N	21,98	—	—	22,17 %

Die zu hohen Wasserstoff- und Kohlenstoffwerthe sind auf das leichte Entstehen von nitrosen Gasen zurückzuführen.

Additionsprodukt von Chinolin und p-Nitrobenzocyanaldoxim,



Aequimolekulare Mengen p-Nitrobenzocyanaldoxim und Chinolin werden in wenig Benzol zum Lösen erhitzt. Beim Abkühlen krystallisirt die Verbindung in gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 172,5° aus. Durch Lösungsmittel, welche schwach ionisirt sind, ebenso beim längeren Erwärmen auf 100° tritt Zersetzung ein.

0,1221 Grm. Substanz gaben 0,0490 Grm. H_2O u. 0,2879 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{17}H_{12}O_3N_4$:	Gefunden:
C	63,8	64,28 %
H	3,75	4,48 „.

Die Stickstoffbestimmungen fielen stets um 1,5 %—2 % N zu niedrig aus, indem stets ein Theil Chinolin unverbrannt das Rohr passirte, obwohl besonders lange Röhren verwandt wurden.

Einige Derivate des p-Nitrobenzocyanaldoxims.

1. p-Nitrobenzocyanaldoximbenzoat,

$$p\text{-}NO_2C_6H_4C(CN)=NO.CO.C_6H_5$$

Die Darstellung erfolgte aus dem Silbersalz des p-Nitrobenzocyanaldoxims, welches ein gelblichgrünes Pulver darstellt, mit Benzoylchlorid in benzolischer Suspension.

Das Benzoat bildet gelbliche Nädelchen vom Schmelzpunkt 154°. Es ist schwer löslich in heissem Benzol und kaltem Alkohol, leicht in heissem.

0,1259 Grm. Substanz gaben 16,4 Ccm. N bei 18° und 748 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_9O_4N_3$:	Gefunden:
N	14,81	15,05 %.

2. p-Nitrobenzocyanaldoximmethyläther,

$$p\text{-}NO_2.C_6H_4.C(CN)=N.OCH_3.$$

Die Darstellung erfolgte conform der des Benzocyanaldoximmethyläthers in ätherischer Suspension aus dem Silbersalz mit Jodmethyl. Die Umsetzung geht quantitativ vor sich. Das Rohprodukt schmolz bei 113°; durch Umkrystallisiren aus 95proc. Alkohol und Entfärben mit Thierkohle steigt der Schmelzpunkt auf 134°—135°.

Der Aether bildet gelbliche Nadeln. Eine Zerlegung in zwei Isomere konnte nicht bewerkstelligt werden, obwohl unter dem Mikroskop zum Theil anders gestaltete Kryställchen zu beobachten waren.

0,1243 Grm. Substanz gaben 0,0416 Grm. H_2O u. 0,2447 Grm. CO_2.
0,1376 Grm. Substanz gaben 0,0507 Grm. H_2O u. 0,2727 Grm. CO_2.

0,1390 Grm. Substanz gaben 25,7 Ccm. N von 22,5° und 755 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_9H_7O_3N_3$:	Gefunden:
C	52,68	53,69 — 54,05 %
H	3,41	3,74 — 4,12 „
N	20,49	— 20,75 — .

III. p-Cl-Benzocyanaldoxim.

Die Darstellung des p-Chlorbenzocyanaldoximnatriums erfolgt aus p-Cl-Benzylcyanid mit gleichen Molekülen Natriumalkoholat und Amylnitrit in absolut alkoholischer Lösung. Durch Zusatz eines gleichen Volumen Aethers wird die Ausbeute erhöht.

15,2 Grm. p-Cl-Benzylcyanid gaben 11,0 Grm. Natronsalz, entsprechend 61 % der Theorie.

Das wasserfreie Natronsalz bildet gelbliche Blättchen. Es ist im Wasser ziemlich leicht löslich und addirt beim Auskrystallisiren 4 Mol. Krystallwasser; als Hydrat stellt das p-Cl-Benzocyanaldoximnatrium farblose, prismatische Blättchen dar.

0,1932 Grm. Substanz gaben 0,0507 Grm. Na_2SO_4:

	Ber. für $C_9H_4ON_2NaCl + 4aq.$:	Gefunden:
Na	8,38	8,51 %.

p-Chlorbenzocyanaldoxim.

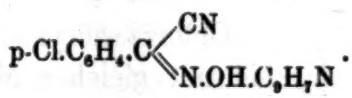
Das p-Chlorbenzocyanaldoxim wird aus der Lösung des Natronsalzes mit verdünnten Säuren, entsprechend dem p-Nitrobenzocyanaldoxim, in einer labilen Form vom Schmelzp. 62° ausgefällt. Als solche bildet es farblose, lange, dünne Nadeln, welche wie Wollfäden verfilzt sind. Beim längeren Liegen geht der Schmelzpunkt herauf bis auf 112°. Diese stabile Form erhält man sofort durch Umkrystallisiren aus Ligroïn. Aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt, bildet das Oxim gelblichgrüne Blättchen vom Schmelzp. 112°. Diese stabile Modification wird durch alle Lösungsmittel, welche Ionen enthalten, wieder in die labile Form zurückverwandelt; also z. B. durch Alkohol und Wasser. Eine Umlagerung nach Beckmann war nicht zu erzielen.

1. 0,1395 Grm. Substanz gaben 0,0411 Grm. H_2O und 0,2716 Grm. CO_2.

2. 0,1239 Grm. Substanz gaben 0,1068 Grm. AgCl.[1])

	Berechnet für $C_8H_5ON_2Cl$:	Gefunden:
C	53,22	53,10 %
H	2,77	3,29 „
Cl	19,65	19,87 „.

Additionsprodukt von Chinolin und p-Chlorbenzocyanaldoxim,



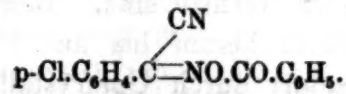
Die Darstellung erfolgte aus äquimolekularen Mengen Chinolin und p-Chlorbenzocyanaldoxim in Toluol durch Erhitzen bis zur Lösung des Oxims. Durch Zusatz von Petroläther zur schwachwarmen Lösung fiel das Additionsprodukt analysenrein in weissen Nädelchen aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 111°. Es ist bemerkenswerth, dass beim Chlorbenzocyanaldoxim der Schmelzpunkt des Chinolinadditionsproduktes nahezu mit dem Schmelzpunkt der stabilen Form des Oxims zusammenfällt, während er beim entsprechenden p-Nitrobenzocyanaldoxim um 11° höher liegt. Wie wir später sehen werden, liegt der Schmelzpunkt der entsprechenden Ortho-Chlorverbindung 50° unter dem der stabilen Form des Oxims.

0,1944 Grm. Substanz gaben 0,0888 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{17}H_{12}ON_3Cl$:	Gefunden:
Cl	11,39	11,30 %.

Einige Derivate des p-Chlorbenzocyanaldoxims.

1. p-Chlorbenzocyanaldoximbenzoat,



Die Umsetzung des p-Chlorbenzocyanaldoximnatriums mit dem Benzoylchlorid erfolgt am besten in benzolischer Suspension. Da das Benzol selbst in der Wärme nur wenig lösend auf das Benzoat einwirkt, so giesst man die benzolische Lösung ab, decanirt nochmals mit Benzol und extrahirt dann

[1]) Diese sowie alle folgenden Chlorbestimmungen wurden durch Glühen mit Aetzkalk ausgeführt.

kochend mit Aethylalkohol. Beim Erkalten scheidet es sich in compacten Krystallen aus vom Schmelzp. 115°—116°. Das p-Cl-Benzocyanaldoximbenzoat ist in heissem und kaltem Ligroïn fast gleich leicht löslich, mässig in heissem Petroläther und kaltem Alkohol.

0,2004 Grm. Substanz gaben 0,1029 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{15}H_9O_2N_2Cl$:	Gefunden:
Cl	12,47	12,69 %.

2. p-Chlorbenzocyanaldoximmethyläther.

Die Darstellung erfolgte aus dem Silbersalz des p-Cl-Benzocyanaldoxims mit Jodmethyl in ätherischer Suspension. Die Ausbeute beträgt 80 % der Theorie.

Es entstehen hier gleich dem Benzocyanaldoximmethyläther zwei Isomere, die sich leicht durch Extraction mit kaltem Petroläther quantitativ trennen lassen.

α) Das höherschmelzende und in Petroläther unlösliche Produkt bildet feine Nädelchen. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroïn hat es den Schmelzp. 120°. Erhalten 6,7 % der Gesammtausbeute. Dieser Aether addirt Salzsäure in benzolischer Lösung, so dass demselben wohl die tautomere Form als Stickstoffäther

$$\text{p-Cl.C}_6\text{H}_4\text{C}\begin{matrix}\text{CN}\\ |\\ >\text{O}\\ |\\ \text{N.CH}_3\end{matrix}$$

zukommt.

0,1499 Grm. Substanz gaben 0,0511 Grm. H_2O u. 0,3041 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_9H_7ON_2Cl$:	Gefunden:
C	55,56	55,33 %
H	3,60	4,11 „

β) Der in Petroläther lösliche Theil des Reactionsproduktes schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther bei 68° bis 69°. Er bildete farblose Nädelchen, die in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

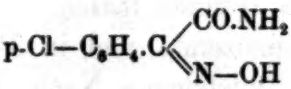
Die Constitution dieser Verbindung ist die des Sauerstoffäthers:

$$\text{p-Cl.C}_6\text{H}_4\text{.}\overset{\text{CN}}{\overset{/}{\text{C}}}\!=\!\text{N.O.CH}_3\text{.}$$

0,1692 Grm. Substanz gaben 0,1251 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_9H_7ON_2Cl$:	Gefunden:
Cl	18,24	18,28 %.

Bei Versuchen, welche ausgeführt wurden zwecks näherer Untersuchung der in der Mutterlauge, welche bei der Darstellung des p-Chlorbenzocyanaldoximnatriums restirt, enthaltenen Körpern, wurde neben p-Chlorbenzocyanaldoxim mittelst verdünnter Schwefelsäure, vom ersteren mechanisch eingeschlossen, eine Substanz als Natronsalz erhalten, welche nach dem Analysenbefund um 1 Mol. Wasser reicher ist als das Oxim selbst. Das Oxim wurde durch Auskochen mit Ligroïn entfernt und das restirende Natriumsalz mit verdünnter Säure zersetzt. Die Substanz gab erst den Schmelzp. 97°, welcher beim längeren Liegen aber auf 150° stieg. Allem Anschein nach liegt hier das Säureamid des p-Cl-Benzocyanaldoxims vor, welches also auch in zwei Modificationen, einer labilen vom Schmelp. 97° und einer stabilen vom Schmelzp. 150° bestehen kann.



Erhalten wurde aus einem Ansatz von 15 Grm. p-Cl-Benzylcyanid 1 Grm. obiger Verbindung.

0,1538 Grm. Substanz gaben 0,1134 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_8H_7O_2N_2Cl$:	Gefunden:
Cl	17,90	18,23 %.

Alle Bemühungen, an p-Chlorbenzocyanaldoxim Wasser anzulagern, blieben erfolglos.

IV. o-Chlorbenzocyanaldoxim.

Zur Darstellung des als Ausgangsmaterial nöthigen o-Chlorbenzylcyanids diente das o-Chlortoluol. Dieses wurde in der üblichen Weise chlorirt, indem man Chlor in den Dampf desselben einleitete, bis der Kolben im Gewicht um die nahezu berechnete Menge Chlor zugenommen hatte. Das Reactionsproduct wurde mittelst des Hempel'schen Aufsatzes zweimal destillirt. Es wurden so aus 116 Grm. o-Chlortoluol und 30 Grm. Chlor — statt der theoretisch nothwendigen Menge von 33 Grm. Chlor — als erstes Destillat 115 Grm. eines zwischen 213°—219° siedenden Produktes erhalten, welches bei der Rectification 92 Grm. zwischen 215°—218° siedendes o-Chlorbenzylchlorid gab. Dieses o-Chlorbenzylchlorid wurde

nach der Angabe von Mehner[1]) mit Cyankalium in alkoholisch-wässriger Lösung in das entsprechende Cyanid übergeführt. Die Umsetzung geht ziemlich glatt von statten. Das als Oel abgeschiedene o-Chlorbenzylcyanid wurde mit Wasser gewaschen, um es vom Alkohol zu befreien, alsdann getrocknet und dann unter Atmosphärendruck direct mittelst Hempel'schen Aufsatzes zweimal fractionirt. Es wurden so 60 % der berechneten Menge an o-Chlorbenzylcyanid gewonnen vom Siedep. 253° bis 255°. Beim Abkühlen erstarrte dasselbe zu langen dünnen Nadeln vom Schmelzp. 24°. Eine Probe, speciell nochmals durch Aufstreichen auf den Thonteller gereinigten Produktes ergab den Siedep. 251° bei 756 Mm. Druck (Normalthermometer). Mehner giebt für sein o-Chlorbenzylcyanid hingegen 240°—242° an, so dass die Vermuthung nahe liegt, dass dasselbe noch durch o-Chlorbenzylchlorid bezw. o-Chlortoluol verunreinigt war.

Als Nebenprodukt trat bei der Darstellung des o-Chlorbenzylcyanides im Nachlauf bezw. als Rückstand ein weisser Körper auf, welcher ein wenig im o-Chlorbenzylcyanid löslich ist und diesem dadurch schwache Fluorescenz ertheilt.

Die Ausbeute betrug nur 1 Grm. Durch Umkrystallisiren aus 95procent. Alkohol bildet er gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 173°. Die Chlorbestimmung deutet auf ein o-Chlorphenylmalonsäurenitril hin:

0,1424 Grm. Substanz gaben 0,1159 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_9H_5N_2Cl$:	Gefunden:
Cl	20,09	20,13 %.

Darstellung von o-Chlorbenzocyanaldoximnatrium.

Die Darstellung erfolgt conform der des p-Chlorbenzocyanaldoximnatriums. Die Ausbeute an ausgefälltem Salz betrug 55 % der Theorie.

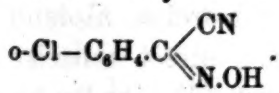
Beim Lösen in Wasser addirt das o-Chlorbenzocyanaldoximnatrium 4 Mol. Krystallwasser und giebt so farblose rechteckige Tafeln.

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 545.

0,1434 Grm. Substanz gaben 0,0371 Grm. Na_2SO_4.

	Ber. für $C_8H_4ON_2ClNa + 4$ aq.:	Gefunden:
Na	8,38	8,39 %

o-Chlorbenzocyanaldoxim,



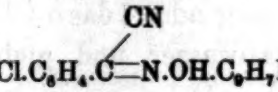
Das o-Chlorbenzocyanaldoxim existirt wie die p-Verbindung in zwei stereoisomeren Formen, von denen die labile jedoch so unbeständig ist, dass ihr genauer Schmelzpunkt gar nicht genau eruirt werden konnte. Durch Zusatz verdünnter Säure fällt das Oxim zunächst als Oel aus, welches beim Schütteln rasch erstarrt und nach raschem Trocknen auf dem Thonteller den Schmelzp. 70°—88° zeigt. Nach kurzem Liegen steigt der Schmelzpunkt constant an bis auf 110°—120°. Durch Umkrystallisiren aus Ligroïn oder Benzol wird der Schmelzpunkt constant und liegt bei 126°. Lösen wir dieses Produkt in Natronlauge und fällen das Oxim wieder aus, so zeigt sich dieselbe Erscheinung, so dass keine etwa vorhandene Verunreinigung vorgelegen hatte.

Merkwürdig ist die Thatsache, dass dem o-Chlorbenzocyanaldoxim ein höherer Schmelzpunkt als der entsprechenden p-Verbindung zukommt. Dasselbe gilt auch für das Chinolinadditionsprodukt, während das Benzoat und der Methyläther wieder normaler Weise einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen. Die Umlagerung ins Säureamid war nicht zu erreichen.

0,1408 Grm. Substanz gaben 0,1127 Grm. AgCl.
0,1383 Grm. Substanz gaben 0,1090 Grm. AgCl.
0,1334 Grm. Substanz gaben 0,0415 Grm. H_2O u. 0,2639 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_8H_5ON_2Cl$:			Gefunden:
C	53,22	—	—	53,95 %
H	2,77	—	—	3,48
Cl	19,65	19,49	19,34	—.

Additionsprodukt von Chinolin und o-Chlorbenzocyanaldoxim,



Die Darstellung erfolgt in benzolischer Lösung aus äquimolekularen Mengen beider Substanzen. Aus Benzol und

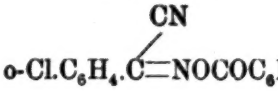
Petroläther umkrystallisirt, giebt das o-Chlorbenzocyanaldoximchinolin feine, weisse Nädelchen vom Schmelzp. 76°.

0,1777 Grm. Substanz gaben 0,0806 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{17}H_{11}ON_2Cl$:	Gefunden:
Cl	11,39	11,22 %.

Einige Derivate des o-Chlorbenzocyanaldoxims.

1. o-Chlorbenzocyanaldoximbenzoat,



$$o\text{-}Cl.C_6H_4.C(CN)=NOCOC_6H_5.$$

Das o-Chlorbenzocyanaldoximbenzoat wurde erhalten durch Wechselwirkung des Natriumsalzes des Oxims in benzolischer Suspension mit Benzoylchlorid. Die Ausbeute ist nahezu die theoretisch berechnete. Aus 95procent. Alkohol umkrystallisirt, bildet es weisse Nädelchen vom Schmelzp. 105°. Es ist mässig löslich in Benzol, fast unlöslich in Petroläther und Ligroïn.

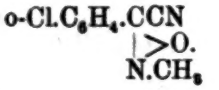
0,1492 Grm. Substanz gaben 0,0799 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{15}H_9O_2N_2Cl$:	Gefunden:
Cl	12,47	12,25 %.

2. o-Chlorbenzocyanaldoximmethyläther.

Die Darstellung ist conform den entsprechenden p-Verbindungen. Die Trennung der beiden Structurisomeren erfolgt auf Grund der Löslichkeit des Sauerstoffäthers in Petroläther. Die Ausbeute an beiden Isomeren betrug 89 % der Theorie.

α) Der im Petroläther unlösliche Theil besitzt nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzp. 89° und bildet rhombische Prismen. Die Constitution ist aller Wahrscheinlichkeit nach die des Stickstoffäthers:



$$o\text{-}Cl.C_6H_4.C(CN)=N(O).CH_3$$

Er bildet 16 % der Gesammtausbeute (0,6 Grm. aus 4,1 Grm. Silbersalz).

0,1223 Grm. Substanz gaben 0,0464 Grm. H_2O und 0,2491 Grm. Cl.

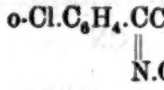
	Berechnet für $C_9H_7ON_2Cl$:	Gefunden:
C	55,56	55,55 %
H	3,60	4,24 „.

β). Der im Petroläther leicht lösliche Theil bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, farblose, rhombische Prismen vom Schmelzp. 37°.

0,1451 Grm. Substanz gaben 0,1064 Grm. AgCl.

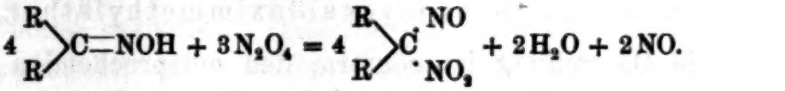
	Berechnet für $C_9H_7ON_2Cl$:	Gefunden:
Cl	18,24	18,13 %.

Die diesem Ather zukommende Constitutionsformel ist jedenfalls:

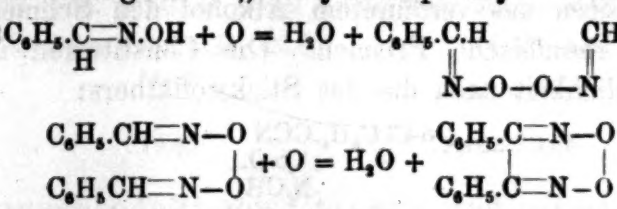


Ueber die Wechselwirkung von Untersalpetersäure und Benzocyanaldoximen.

Die Einwirkung von Untersalpetersäure und Stickstofftrioxyd auf Oxime gehört in Bezug auf die Natur der hierbei entstehenden Verbindungen zu einem der interessantesten und vielseitigsten Gebiete der organischen Chemie. Diese Reaction ist fast ebenso alt als wie die Kenntniss der Oxime selbst. Roland Scholl[1]) stellte auf diese Weise aus aliphatischen Ketoximen „Pseudonitrole“ dar, welche durch diese Reaction sehr leicht zugänglich geworden sind:



Ernst Beckmann und Günther[2]) führten durch Einwirkung der Untersalpetersäure auf α- und β-Benzaldoxim dasselbe in „Azobenzenylsuperoxyd“ und durch weiteres Behandeln mit diesem Reagens in „Benzylazosuperoxyd“ über:



welches durch seinen Zerfall in der Wärme zu Phenylisocyanat besonderes Interesse beansprucht.

Claisen und Manasse[3]) und später C. Harries[4]) be-

---

[1]) Ber. 21, 506. [2]) Das. 22, 1588.
[3]) Ber. 22, 530; Ann. Chem. 274, 71. [4]) Ber. 34, 1488.

nutzten die nitrosen Gase zur Ueberführung von Oximen in Ketone bezw. Chinone und Aldehyde nach dem Schema:

$$2\,\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!C{=}N.OH + N_2O_3 = 2\,\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!C{=}O + H_2O + 2NO + N_2.$$

Erstere führten so den Isonitrosokampfer in Kampferchinon über, letzterer das Succindialdoxim in Succindialdehyd. (70 %—80 % Ausbeute.)

Ponzio[1]) erhielt aus alipathischen Isonitrosoketonen vermittelst untersalpetriger Säure Acyldinitrokohlenwasserstoffe:

$$2\,R.CO.C(=N.OH).R' + N_2O_4 = R.CO.C(NO_2)_2.R' + H_2O.$$

Mit α- und γ-Benzylmonoxim bekam er hingegen Benzil und p-Nitrobenzil neben geringen Mengen Benzoësäure und p-Nitrobenzoësäure, die durch Spaltung nebenbei entstanden.

Aus diesen wenigen Beispielen ersieht man die ausserordentliche Vielseitigkeit, welcher diese Reaction fähig ist. Von besonderem Einfluss ist hierbei natürlich die Rolle des Lösungsmittels, welches secundäre Reactionen bewirken kann. So begünstigt oder verhindert es die Bildung additioneller Zwischenprodukte, die man nach Nef annehmen muss. Die Wirkung der salpetrigen Säure ist eine dreifache:

1. eine substituirende: Ersatz der Oximidogruppe durch Sauerstoff, als Zwischenprodukt entsteht Oximnitrit;

2. eine nitrirende: Umlagerung der Oximidogruppe zur Nitrosogruppe und gleichzeitiger Eintritt einer Nitrogruppe;

3. eine rein oxydirende: Ueberführung der Oxime in Azosuperoxyde.

Die Einwirkung der nitrosen Gase auf die Benzocyanaldoxime verläuft in der Hauptsache nach Punkt 1, während gleichzeitig in geringem Maasse die Reaction nach 3 vor sich geht. Als Zwischenprodukt entsteht stets ein hellgelbes Oel, welches beim Erwärmen, wie auch beim Stehen Zersetzung erleidet, indem sich Benzoylcyanide bilden unter gleichzeitigem Entstehen von Stickoxyd.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 543; Gazz. Chim. 27, I, 271; 29, I, 277.

1. p-Nitrobenzoylcyanid, $p\text{-}NO_2.C_6H_4.CO.CN$.

Das p-Nitrobenzoylcyanid entsteht sowohl durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf die ätherische Lösung von Benzocyanaldoxim als auch auf p-Nitrobenzocyanaldoxim. p-Nitrobenzoylcyanid wurde bereits früher von Hausknecht[1]) erhalten aus p-Nitrobenzoylchlorid mit Cyansilber. Er giebt für dasselbe den Schmelzp. 95° an. Er hat anscheinend keine reine Substanz vor sich gehabt, obgleich die angegebene N-Bestimmung gut stimmt. Vermuthlich enthielt das p-Nitrobenzoylchlorid noch Orthoderivat. Diese Verbindung ist weder im „Beilstein" noch in Richter's Kohlenstofflexikon angegeben.

Zur Darstellung werden in die ätherische Lösung des Cyanaldoxims die nitrosen Gase, wie man sie durch Einwirkung von Salpetersäure auf Arsentrioxyd erhält, bis zur Sättigung eingeleitet, welche man an der tief rothbraunen Farbe der Lösung erkennt. Man engt nun die Lösung im Vacuumexsiccator ein, wobei ein hellgelbes Oel erhalten wird. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad geht dasselbe unter lebhafter Gasentwicklung in das p-Nitrobenzoylcyanid über, welches beim Abkühlen zu quadratischen, gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 116,5° erstarrt. Es ist leicht löslich in Aether, mässig in Benzol in der Kälte, gut in der Wärme.

0,1296 Grm. Substanz gaben 19,2 Ccm. N bei 22,5° und 748 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_8H_4O_3N_2$:	Gefunden:
N	15,91	16,48 %.

Dass in der That p-Nitrobenzoylcyanid vorlag, wurde durch die leichte Abspaltung von Blausäure mittelst Wasser, Alkohol und Alkalien und die Ueberführung in p-Nitrobenzoësäure (Schmelzp. 240°) bezw. p-Nitrobenzoësäureäthylester (Schmelzpunkt 53°) bewiesen.

0,1065 Grm. Substanz, Schmelzp. 240°, gaben 0,0311 Grm. H_2O und 0,1966 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_7H_3O_4N$:	Gefunden:
C	50,30	50,32 %
H	3,00	3,26 „.

[1]) Ber. 22, 329.

0,1523 Grm. Substanz, Schmelzp. 53°, gaben 10,3 Ccm. N bei 24° und 755 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_9H_9O_4N$:	Gefunden:
N	7,12	7,5 %.

2. o-Chlorbenzoylcyanid, o-Cl.C_6H_4.CO.CN.

Die Darstellung ist conform der von der p-Nitroverbindung. Es entsteht jedoch hier neben dem ersten öligen Reactionsprodukt ein fester Körper vom Schmelzp. 116° unter Gasentwicklung (Azosuperoxyd?). Er lässt sich quantitativ von dem Oel durch Extraction des letzteren mittelst Petroläthers trennen. Seine Menge war jedoch zu keiner Analyse ausreichend und es konnten die Bedingungen zu einer ausschliesslichen Darstellung nicht ermittelt werden. Das Oel giebt beim Erwärmen und hinterherigem Abkühlen rhombische Tafeln vom Schmelzp. 35°, die entweder farblos oder schwachgelb gefärbt sind. Es ist leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Der Eintritt einer Nitrogruppe in Parastellung wurde nicht beobachtet.

0,1484 Grm. Substanz gaben 0,1321 Grm. AgCl.

	Berechnet für C_8H_4ONCl:	Gefunden:
Cl	21,44	22,01 %.

3. p-Chlorbenzoylcyanid, p-Cl.C_6H_4.CO.CN.

Das p-Benzocyanaldoxim giebt gleichfalls neben dem ersten öligen Reactionsprodukt geringe Mengen einer festen Substanz vom Schmelzp. 134° unter Gasentwicklung (wahrscheinlich Azosuperoxyd), dessen geringe Menge eine nähere Untersuchung vereitelte.

Die Trennung erfolgte auch hier mittelst Petroläther. Das in Lösung gegangene Oel gab nach dem Einengen und Erwärmen beim Abkühlen fast farblose, quadratische Blättchen Schmelzp. 40°. Es ist leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

0,1332 Grm. Substanz gaben 0,1180 Grm. AgCl.

	Berechnet für C_8H_4NOCl:	Gefunden:
Cl	21,44	21,91 %.

Zusammenstellung der erhaltenen Resultate.

Für das bereits früher durch Alex. Meyer dargestellte Benzocyanaldoxim wurde vermittelst der Beckmann'schen Umlagerung die Anticonfiguration festgestellt.

Während somit für das einfache Benzocyanaldoxim nur die Existenzfähigkeit einer stereoisomeren Form beobachtet wurde, gelang es bei seinen Substitutionsprodukten: dem Para- und Orthochlorbenzocyanaldoxim, sowie dem Paranitrobenzocyanaldoxim, die Entstehung zweier, leicht ineinander überführbarer Formen festzustellen.

Es wurden somit erhalten:

1. Orthochlorbenzocyanaldoxim: α) Schmelzp. 70°, als Minimum erhalten; β) Schmelzp. 126°.

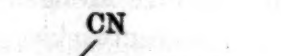
2. Parachlorbenzocyanaldoxim: α) Schmelzp. 62°, als Minimum erhalten; β) Schmelzp. 111°—112°.

3. Paranitrobenzocyanaldoxim: α) Schmelzpunkt 94°; β) Schmelzp. 164°.

Die Configuration dieser drei Substitutionsprodukte des Benzocyanaldoxims konnte nicht bewiesen werden, da hier die Beckmann'schen Umlagerungsmethoden versagten. Aller Wahrscheinlichkeit nach besitzt die stabile Form dieser Cyanaldoxime die Anticonfiguration, wenn man einen Analogieschluss für zulässig halten darf.

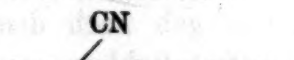
Aus dem Benzocyanaldoxim wurden durch Ersatz des Wassertoffatomes der Oximidgruppe folgende Derivate erhalten:

1. Benzocyanaldoximbenzoat,



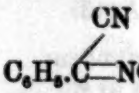
Schmelzp. 138°.

2. Benzocyanaldoximcarbäthoxyl,

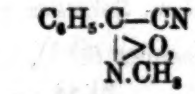


Schmelzp. 83°.

3. Benzocyanaldoximmethyläther,

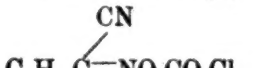


Schmelzp. 32°.



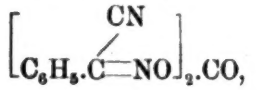
Schmelzp. 131°.

4. Benzocyanaldoximchlorcarbonyl,



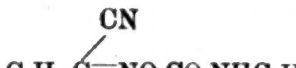
Schmelzp. 59°.

5. Benzocyanaldoximcarbonat,



Schmelzp. 190°.

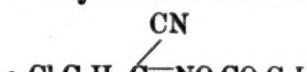
6. Benzocyanaldoximanilidoameisensäureester,



Schmelzp. 134°.

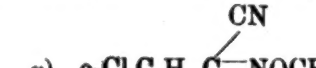
Das Orthochlorbenzocyanaldoxim ergab entsprechend folgende Derivate:

1. Orthochlorbenzocyanaldoximbenzoat,

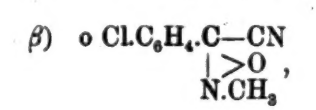


Schmelzp. 105°.

2. Orthochlorbenzocyanaldoximmethyläther,



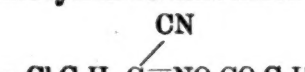
α) Schmelzp. 37°.



β) Schmelzp. 89°.

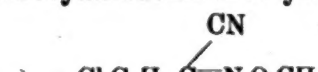
Vom Parachlorbenzocyanaldoxim leiten sich folgende Derivate ab:

1. Parachlorbenzocyanaldoximbenzoat,

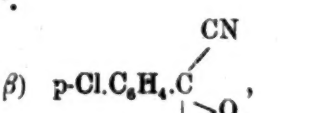


Schmelzp. 115°—116°.

2. Parachlorbenzocyanaldoximmethyläther,



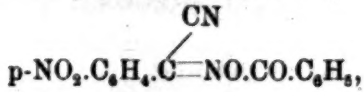
α) Schmelzp. 68°—69°.



β) Schmelzp. 120°.

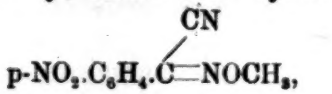
Das Paranitrobenzocyanaldoxim ergab folgende Abkömmlinge:

1. Paranitrobenzocyanaldoximbenzoat,



Schmelzp. 154°.

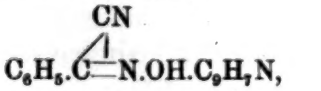
2. Paranitrobenzocyanaldoximmethyläther,



Schmelzp. 134°—135°.

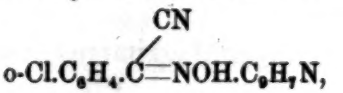
Das Chinolin bildet mit den Benzocyanaldoximen folgende Additionsprodukte:

1. Benzocyanaldoxim-Chinolin,



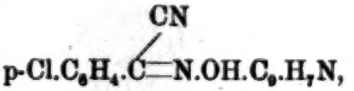
Schmelzp. 66°.

2. Orthochlorbenzocyanaldoxim-Chinolin,



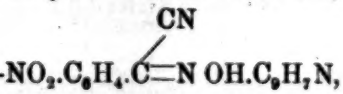
Schmelzp. 76°.

3. Parachlorbenzocyanaldoxim-Chinolin,



Schmelzp. 111°.

4. Paranitrobenzocyanaldoxim-Chinolin,



Schmelzp. 172°—173°.

Durch Wechselwirkung von nitrosen Gasen mit dem Benzocyanaldoxim und dem p-Nitrobenzocyanaldoxim entstand das Paranitrobenzoylcyanid, p-NO_2.C_6H_4.CO.CN, Schmelzp. 116,5°. Entsprechend entsteht aus dem o- bezw. p-Chlorbenzocyanaldoxim das Orthochlorbenzoylcyanid, o-Cl.C_6H_4.CO.CN, Schmelzp. 33°, und das Parachlorbenzoylcyanid, p-Cl.C_6H_4.CO.CN, Schmelzp. 40°.

Ueber die Einwirkung von Dimethylsulfat auf Michler'sches Keton und Auramin;

von

Otto Zohlen.

Schwefelsäuredimethylester hat erst seit kurzer Zeit zu organischen Synthesen in grösserem Umfang Verwendung gefunden, denn noch nicht lange ist dieses vorzügliche Methylirungsmittel leicht zugänglich. 1834 wurde es von Dumas und Péligot entdeckt[1]), weitere Veröffentlichungen über den Ester lieferte Regnault[2]); vgl. ferner Claisson und Lundvall[3]), A.-G. für Anilinfabrication (D.R.P. Nr. 113239), Ullmann und seine Schüler[4]), Graebe und Aders.[5])

Ich untersuchte die Wirkungsweise des Esters auf Michler'sches Keton und Auramin und fand über diese Körper werthvolle Angaben von Fehrmann[6]), Graebe[7]), Stock[8]) und Hantzsch.[9])

Zunächst wandte ich mich der Einwirkung von Dimethylsulfat auf Auramin zu.

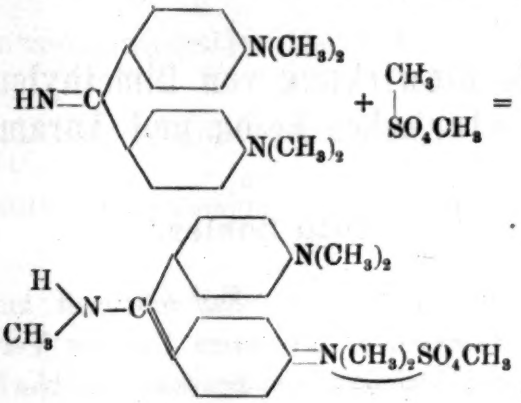
Ich bereitete mir die Auraminbase aus dem Auramin O des Handels nach den Vorschriften von Fehrmann[10]), Graebe[11]) und Finkh und Schwimmer.[12]) Die aus Alkohol umkrystallisirte Auraminbase zeigte den Schmelzp. 135°—136°.

Lässt man Dimethylsulfat auf Auraminbase reagiren, so bildet sich als wesentlichster Bestandtheil der fassbaren Reactionsprodukte das

---

[1]) Ann. Chim. Phys. **58**, 5. [2]) Das. **66**, II, 106.
[3]) Ber. **13**, 1699.
[4]) Ber. **33**, 2476; **35**, 322—325.
[5]) Ann. Chem. **318**, 265—270.
[6]) Ber. **20**, 2844—2863.
[7]) Ber. **20**, 3260 flg.
[8]) Dies. Journ. [2] **47**, 401.
[9]) Ber. **33**, 278. [10]) Das. **20**, 2844—2862.
[11]) Ber. **20**, 3260 flg.
[12]) Dies. Journ. [2] **50**, 401—445.

Methylschwefelsaure Methylauramin,



Nach einigen resultatlosen Versuchen bei ca. 60°, aus alkoholischer Lösung und bei Gegenwart von Wasser, und nach einigen Versuchen aus Benzollösung (Auraminbase löst sich ja bekanntlich ziemlich gut in Benzol), bei denen die Ausbeuten an methylschwefelsaurem Methylauramin nicht über 30% stiegen, kam ich zu dem Resultat, dass Wasser besonders bei Siedehitze das Auraminderivat in Michler's Keton überführt (vgl. frühere Veröffentlichungen) und dass Alkohol und Benzol verharzend wirken.[1]) Zu guten Ausbeuten gelangte ich durch folgendes Verfahren: 15 Grm. gepulverte Auraminbase wurden in kleinen Portionen in die ätherische Lösung von 14 Grm. Dimethylsulfat gegeben. Das Auraminpulver wich sofort den gelben Flocken des Additionsproduktes; Verharzung trat kaum auf. Unter kräftigem Schütteln wurde die Reaction vollendet, und nach 15 Minuten wurden die rothgelben krystallinischen Flocken abfiltrirt, die sich in Wasser vollständig lösen müssen, wenn alle Auraminbase in methylschwefelsaures Methylauramin übergeführt ist. Im Filtrat schieden sich in der Hauptsache etwa 12% des Additionsproduktes von Dimethylsulfat und Michler'schem Keton ab. An Methylauraminmethylsulfat erhielt ich 13,6 Grm. oder 58% der Theorie.

Die Krystalle von methylschwefelsaurem Methylauramin (aus Alkohol erhalten) sind in reinem Zustand goldgelb, brechen das Licht stark und schmelzen bei 225°. Sie sind in Wasser,

[1]) Vgl. O. Zohlen, Dissert., Giessen 1902.

Alkohol und Eisessig leicht, in Aceton schwer löslich, in Aether unlöslich. Die wässrige Lösung scheidet beim Stehen oder bei anhaltendem Kochen Michler'sches Keton ab; methylschwefelsaures Methylauramin muss also vor Feuchtigkeit getrennt aufbewahrt werden. Das Salz schmeckt äusserst bitter; diese charakteristische Reaction für quaternäre Ammoniumsalze ist schon an geringen Spuren bemerkbar.

Aus der verdünnten wässrigen Lösung entsteht mit Chlorbaryum kein Niederschlag von Baryumsulfat; erst bei anhaltendem Kochen mit ziemlich concentrirter Salzsäure fällt auf Zusatz von Chlorbaryum schwefelsaurer Baryt aus. Beim Erhitzen mit Oxydationsmitteln entweicht Formaldehyd.

Im Spektralapparat verglich ich das Absorptionsspektrum einer Lösung von Auramin O in Alkohol mit dem einer alkoholischen Methylauraminmethylsulfatlösung. Bei ziemlicher Concentration zeigte das Absorptionsspektrum des Methylauramins eine Verschiebung um vier Theilstriche nach dem Grün gegen das des Auramins, obwohl im Allgemeinen die Farbe der Methylauraminsalze schwächer ist, als die der Auraminsalze.

Zur Analyse verwandte ich das Platinchloriddoppelsalz, das aus Salzsäure in prachtvollen rothgelben Blättchen krystallisirt, die sich zwischen 190° und 200° zersetzen, ohne zu schmelzen. Sie sind in Wasser, Alkohol und Eisessig schwer, dagegen in Salzsäure leicht löslich.

1. 0,1158 Grm. Substanz gaben 0,0236 Grm. Pt = 20,38 %.
2. 0,0698 Grm. Substanz gaben 0,0141 Grm. Pt = 20,22 %.
3. 0,1134 Grm. Substanz gaben 0,0225 Grm. Pt = 19,85 %.

Berechnet auf	Gefunden:		
$C_{30}H_{46}N_6PtCl_6$:	1.	2.	3.
Pt = 20,04	20,38	20,22	19,85 %.

Das Pikrat, aus alkoholischen Lösungen von Methylauraminmethylsulfat und Pikrinsäure dargestellt, krystallisirt aus verdünntem Eisessig in stark glänzenden, rothgelben Blättchen, die sich in Eisessig ziemlich leicht, in Alkohol schwer und in Wasser sehr schwer lösen und sich bei 225° zersetzen.

0,1281 Grm. Substanz gaben 0,2680 Grm. CO_2 u. 0,0626 Grm. H_2O.

Berechnet auf $C_{24}H_{26}N_6O_7$:	Gefunden:
C 56,44	57,05 %
H 5,01	5,43 „.

Trichromat. Giesst man zu der kalten, wässrigen Lösung eines leicht löslichen Methylauraminsalzes eine Kaliumbichromatlösung, so entsteht ein rothgelber Niederschlag. Dieser krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in hellrothbraunen, länglichen Blättchen, die sich bei anhaltendem Erwärmen schon bei 70° zersetzen. In Wasser und Alkohol ist das Salz heiss leicht und kalt schwer löslich. Beim Glühen hinterlässt das Salz quantitativ Chromoxyd.

0,2102 Grm. Substanz gaben 0,0544 Grm. Cr_2O_3 = 25,88 % Cr_2O_3.

	Berechnet auf $C_{36}H_{48}N_8Cr_2O_{10}$:	Gefunden:
Cr_2O_3	26,08	25,88 %.

Sulfocyanat. Das rhodanwasserstoffsaure Methylauramin entsteht quantitativ, wenn man wässrige Lösungen von methylschwefelsaurem Methylauramin und Rhodankalium zusammengiesst, und zwar als hochgelber Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol in langen, gelben Blättchen vom Schmelzp. 213°—214° krystallisirt. Diese lösen sich in Alkohol und Eisessig leicht, ziemlich leicht in Aceton, sehr schwer in Wasser.

0,3083 Grm. Substanz neutralisirten 8,94 Ccm. $^1/_{10}$ N-Silberlösung = 16,76 % CNS.

	Berechnet auf $C_{19}H_{24}N_4S$:	Gefunden:
CNS	17,06	16,76 %.

Salzsaures Methylauramin entsteht als gelber, blättrig-krystallinischer Niederschlag ganz analog dem Sulfocyanat. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht, in Alkohol und Eisessig leicht löslich. Schmelzp. 225°.

0,1734 Grm. Substanz neutralisirten 5,33 Ccm. $^1/_{10}$ N-Silberlösung = 10,91 % Cl.

	Berechnet auf $C_{18}H_{24}N_3Cl$:	Gefunden:
Cl	11,17	10,91 %.

Das bromwasserstoffsaure Salz krystallisirt in langen, in kaltem Wasser schwer und in heissem Wasser und Alkohol leicht löslichen Nadeln vom Schmelzp. 260°.

0,2272 Grm. Substanz gaben 0,1184 Grm. AgBr = 22,15 % Br.

	Berechnet auf $C_{18}H_{24}N_3Br$:	Gefunden:
Br	22,10	22,15 %.

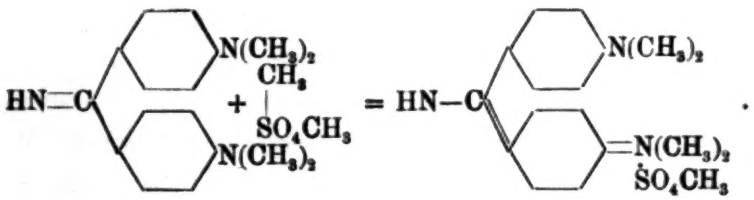
Das jodwasserstoffsaure Salz ist dem vorigen in jeder Hinsicht zum Verwechseln ähnlich, es ist nur noch schwerer in Wasser löslich und schmilzt bei 259°.

1. 0,2036 Grm. Substanz gaben 0,1164 Grm. AgJ = 30,89 % J.
2. 0,2038 Grm. Substanz gaben 0,1166 Grm. AgJ = 30,92 % J.

	Berechnet auf $C_{18}H_{24}N_3J$:	Gefunden: 1.	2.
J	30,92	30,89	30,92 %.

Methylauraminbase. Behandelt man die wässrige Lösung von methylschwefelsaurem Methylauramin mit wässrigem Ammoniak nicht über Zimmertemperatur (um einer Rückbildung von Michler'schem Keton vorzubeugen), so entsteht ein Niederschlag von blassgelben Flocken. Diese werden abgesaugt, zwischen Filtrirpapier getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Aus 3 Grm. des Methylsulfats erhielt ich so 1,45 Grm. Methylauraminbase oder $67^1/_2$ % der Theorie. Die auffallende Thatsache, dass sich Dimethylsulfat in der Hauptsache nur einmal an Auramin anlagert, obwohl es auf den ersten Blick symmetrisch gebaut zu sein scheint, veranlasst mich, auf die Constitution dieses Farbstoffs etwas einzugehen.

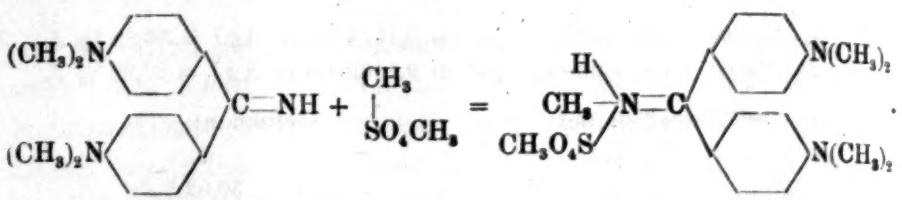
Nimmt man mit Hantzsch[1]) und Stock[2]) eine chinoïde Bindung im Molekül an, so erklärt sich die Einseitigkeit der Anlagerung sofort aus den stärker basischen Eigenschaften des chinoïden Benzolkernes. Es kommt alsdann der chemische Process in Betracht, der durch folgende Gleichung auszudrücken ist:



Die Einseitigkeit der Anlagerung lässt sich jedoch ohne Chinoïdbindung dadurch erklären, dass der stark basische sekundäre Imidstickstoff mit dem Dimethylsulfat durch Eintritt in die 5-Werthigkeit reagirt:

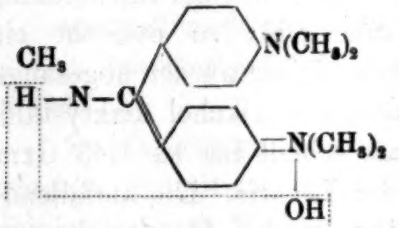
---

[1]) Ber. **33**, 278.
[2]) Dies. Journ. [2] **47**, 401.

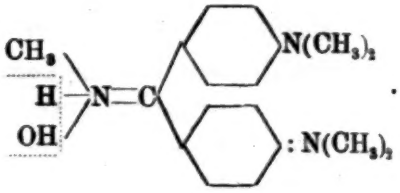


Die den beiden Formeln zu Grunde liegenden hypothetischen hydroxylirten Basen haben also folgende Constitution:

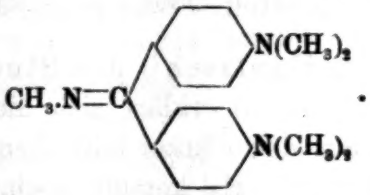
1.



2.



Bei der Anhydrisirung, die die Base in freiem Zustand erleidet, entsteht in beiden Fällen **Methylauramin**,



Den qualitativen Nachweis, dass ich bei der oben beschriebenen Darstellungsweise Methylauraminbase erhielt, führte ich folgendermaassen: Ich löste dieselbe in verdünnter Salzsäure, neutralisirte vorsichtig mit Sodalösung, bis die Lösung nur noch schwach sauren Charakter hatte und fällte mit Bromkalium. Die auskrystallisirten gelben Nädelchen schmolzen sowohl für sich, als auch mit bromwasserstoffsaurem Methylauramin gemischt bei nahezu 260°, sind also mit diesem identisch.

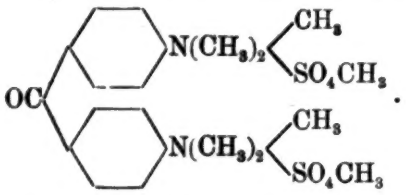
Die Methylauraminbase ist in Alkohol und besonders in Eisessig leicht löslich, schwerer in Aceton und Benzol und fast unlöslich in Wasser. Sie krystallisirt in derben Krystallen von blassgelber, schwach grünstichiger Farbe und vom Schmelzp. 133°.

1544 Grm. Substanz gaben 0,4317 Grm. CO_2 und 0,1131 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{23}N_3$:	Gefunden:
C	76,43	76,25 %
H	8,27	8,14 „

Einwirkung von Dimethylsulfat auf Tetramethyldiamidobenzophenon.

Lässt man Dimethylsulfat auf Michler'sches Keton einwirken, so entsteht das in geringen Mengen auch aus Auramin erhältliche, oben schon erwähnte zweifach methylschwefelsaure Hexamethyldiamidobenzophenon,



Zur Darstellung dieses Salzes stellte ich folgende Versuche an:

1. 25 Grm. Michler'sches Keton wurden in so viel Xylol gelöst, dass die Lösung bei ca. 60°—70° gesättigt war. Zu dieser Lösung wurden bei der angegebenen Temperatur 25 Grm. Dimethylsulfat gegeben, und das Gemenge 2—2½ Stunden auf 80° gehalten. Bei der Zugabe des Esters trat zuerst eine rothe Färbung ein, die allmählich in Grün überging, und es schied sich dabei ein von einem grünen, harzigen Farbstoff etwas durchsetzter Krystallbrei ab. Die Lösung wurde nach kräftigem Schütteln warm abfiltrirt. Wie sich aus der Ausbeute (kaum 40%) ersehen liess, wurde ein grosser Theil des Michler'schen Ketons nicht durch den Ester angegriffen. Auch durch weiteres Erhitzen der Xylollösung liess sich keine wesentliche Verbesserung der Ausbeute erzielen.

2. Eine wesentlich bessere Ausbeute erzielte ich durch folgendes Verfahren: 10 Grm. Michler's Keton wurden mit der gleichen Menge Dimethylsulfat (also reichlich zwei Aequivalenten) so lange angerührt, bis sich beide Substanzen innig mischten und einen dicken Brei bildeten. Das Gemenge wurde unter ständigem Umrühren auf dem Oelbade mässig erhitzt. Bei 60° ungefähr begann es zu einer dunkelrothen, zähen Flüssigkeit zu schmelzen, wobei die Temperatur unter starker Gasentwicklung (verdampfendes Dimethylsulfat), auf 170° stieg. Diese lebhafte Eigenwärme der Reaction reichte zu ihrer Vervollständigung hin. Etwa zehn Minuten lang wurde die Temperatur noch auf 100° gehalten; die rothe Farbe wich dabei der schon oben beobachteten grünen. Die Dämpfe von Di-

methylsulfat machten sich durch heftiges Jucken in den Augen unangenehm bemerkbar, weshalb die Reaction unter allen Umständen unter dem Abzug vorzunehmen ist. Die überaus giftigen Eigenschaften des vergasten Esters sind ja hinlänglich bekannt.

Nach Beendigung der Reaction erstarrte das Ganze beim Erkalten im Exsiccator zu einem hygroskopischen, seegrünen, krystallinischen Kuchen. Dieser wurde rasch zerstossen; dann zur Entfernung von etwa überschüssigem Michler'schen Keton mit Benzol und zur Entfernung von etwa überschüssigem Dimethylsulfat mit Aether ausgelaugt. Der Rückstand wurde schliesslich aus einem Gemenge von Alkohol und Aceton umkrystallisirt. Bei der Krystallisation liess ich die klare, warm filtrirte Lösung auf -5^0 in der Winterkälte erkalten, wodurch ich eine Ausbeute von 15,0 Grm. oder 78 % der Theorie erhielt. Bei späteren Versuchen, bei denen ich mir aus dem in Wasser gelösten Additionsprodukt direct das jodwasserstoffsaure Hexamethyldiamidobenzophenon (s. d.) darstellte, gelang es mir, Ausbeuten bis zu 84 % zu erhalten. Spuren von Schwefelsäure und schwefelsauren Salzen, die bei partieller Zersetzung des Dimethylsulfats entstehen und durch Chlorbaryum fast immer im Rohprodukt nachzweisen sind, habe ich bisweilen mit Baryumcarbonat entfernt, doch ist diese Reinigung der Substanz entbehrlich und wegen des beim Filtriren fast unvermeidlichen Substanzverlustes sogar unpraktisch.

0,1740 Grm. exsiccatortrockene Substanz gaben 0,1530 Grm. $BaSO_4$ = 12,06 % S.

	Berechnet für $C_{21}H_{32}N_2O_9S_2$:	Gefunden:
S	12,30	12,06 %.

Platinchloridanalysen.

1. 0,1024 Grm. Substanz gaben 0,0284 Grm. Pt = 27,68 %.
2. 0,1108 Grm. Substanz gaben 0,0302 Grm. Pt = 27,26 %.

	Berechnet für $C_{19}H_{26}N_2O.PtCl_4$:	Gefunden: 1.	2.
Pt	27,60	27,68	27,26 %.

Das methylschwefelsaure Salz löst sich äusserst leicht in Wasser, sehr leicht in Eisessig und in gewöhnlichem Alkohol; viel schwerer in ganz absolutem Alkohol, sehr schwer in Aceton. Es krystallisirt in weissen Blättchen von äusserst bitterem

Geschmack und schmilzt bei 186—187° zu einer hellgelben Flüssigkeit. Beim Erhitzen mit Oxydationsmitteln entwickelt sich Formaldehyd. Alkalien gegenüber ist die dem Salz zu Grunde liegende Base sehr beständig, erst beim Schmelzen mit festem Alkali regenerirt sich Michler'sches Keton. Bei längerem Liegen unter Luftzutritt zersetzt sich das dimethylschwefelsaure Michler'sche Keton allmählich; es wird grossentheils Michler'sches Keton regenerirt; gleichzeitig entweichen widerwärtig riechende Gase, wie Methylamin, Dimethylamin u. a. m.

Das Platindoppelsalz erhält man aus schwach salzsaurer Lösung in kleinen gelbbraunen Blättchen, die bei 220° verharzen und in Wasser, Alkohol und Eisessig wenig, in Salzsäure dagegen leicht löslich sind. —

Alle Salze des Hexamethyldiamidobenzophenons stellte ich mir entsprechend den Methylauraminsalzen dar, nur ist wegen der bedeutend grösseren Löslichkeit der ersteren das Arbeiten mit concentrirten Lösungen anzurathen.

Das Trichromat, das zwischen 200° und 210° unter Zersetzung schmilzt, ist hellbraun, löst sich in kaltem Wasser und in Alkohol schwer, in heissem Wasser und Eisessig leicht. Die derben Krystalle enthalten zwei Moleküle Wasser; beim Glühen hinterlassen sie Cr_2O_3; das Uebrige verbrennt unter heftiger Glüherscheinung.

1. 0,1813 Grm. Substanz gaben 0,0633 Grm. Cr_2O_3 = 34,92 %.
2. 0,1554 Grm. Substanz gaben 0,0545 Grm. Cr_2O_3 = 35,07 %.

	Berechnet für $C_{19}H_{26}O_{11}Cr_2 + 2H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
Cr_2O_3	35,08	34,92	35,07 %.

Das Pikrat krystallisirt aus Essigsäure in gelben Körnchen vom Schmelzp. 222°—223°. Es ist in warmem Wasser und in Eisessig ziemlich leicht, in kaltem Wasser und in Alkohol schwer löslich.

Das bromwasserstoffsaure Salz löst sich leicht in Wasser und Essigsäure, ziemlich leicht in Alkohol und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelblichen Säulen und Tafeln mit 2 Mol. Krytallwasser.

Das Salz schmilzt bei 168°, nachdem es vorher unter starkem Aufbrausen sein Krystallwasser abgegeben hat. Wahrscheinlich entweicht gleichzeitig etwas Methylbromid, Holzgeist und Bromwasserstoff, denn schon bei anhaltendem Erhitzen auf 100° zersetzt sich das Salz und verwandelt sich langsam, aber quantitativ in Michler'sches Keton; dieses Verhalten ist zu einer quantitativen Analyse verwendbar.

0,1843 Grm. Substanz gaben 0,1003 Grm. $C_{17}H_{20}N_2O$ = 54,42 %.

	Berechnet für $C_{19}H_{26}N_2OBr_2 + 2H_2O$:	Gefunden:
$C_{17}H_{20}N_2O$	54,23	54,42 %.

Bromanalyse.

0,2110 Grm. Substanz gaben 0,1563 Grm. AgBr.

	Berechnet auf obige Formel:	Gefunden:
Br	31,55	31,54 %.

Das jodwasserstoffsaure Salz krystallisirt mit 3 Mol. Krystallwasser; aus verdünntem Alkohol erhält man es in gelben bis braunen Tafeln. Es schmilzt bei 171°—172°. Meist bereitete ich mir das Salz aus festem Jodkalium und der in Wasser gelösten, durch Erhitzen von Dimethylsulfat mit Michler'schem Keton erhaltenen Rohschmelze. Ich erhielt so aus 10 Grm. Michler'schen Ketons 18,4 Grm. jodwasserstoffsaures Hexamethyldiamidobenzophenon oder 84 % der Theorie.

1. 0,2112 Grm. Substanz neutralisirten 6,94 Ccm. $^1/_{10}$ N-Silberlösung = 41,68 % J.

2. 0,2230 Grm. Substanz neutralisirten 7,27 Ccm. $^1/_{10}$ N-Silberlösung = 41,35 % J.

3. 0,2312 Grm. Substanz neutralisirten 7,70 Ccm. $^1/_{10}$ N-Silberlösung = 42,07 % J.

	Berechnet auf $C_{19}H_{26}N_2OJ_2 + 3H_2O$:	Gefunden: 1.	2.	3.
J	41,88	41,68	41,35	42,07 %.

Hexamethyldiamidobenzophenoniumdihydroxyd.

Um mir diese den oben besprochenen Verbindungen zu Grunde liegende Base zu bereiten, digerirte ich ihr jodwasserstoffsaures Salz unter mässigem Erwärmen mit feuchtem Silber-

oxyd, filtrirte ab und dampfte im Vacuum ein. Das Filtrat darf mit stark salpetersaurer Silberlösung keinen Niederschlag mehr geben. Es hinterblieb eine gelblichgrüne, hygroskopische Masse, die ich in mässig verdünntem Alkohol wieder löste, dann mit Aceton fällte und stehen liess. Es schieden sich kleine weisse Kryställchen ab, die in Wasser, Eisessig und Alkohol leicht löslich, in Aceton und Aether unlöslich sind. Die wässrige Lösung färbt Lackmus grün, Phenolphtaleïn wird in der Kälte sehr wenig gefärbt; beim Erhitzen bildet sich das Phenolphtaleïnsalz der Base, das durch Wasser elektrolytisch dissociirt wird und die rothe Farbe der Phtaleïnione zeigt. Beim Erkalten scheidet sich unter hydrolytischer Spaltung dieses Salzes wieder Phenolphtaleïn ab: Das ausgeschiedene weissgelbe Produkt ist in heissem Wasser farblos löslich und färbt sich erst auf Zusatz eines Alkalis. Die Base schmeckt höchst bitter, hat einen laugigen Beigeschmack und neigt sehr zur Abgabe von ein- oder mehrfach methylirtem Ammoniak, was sich durch einen widerwärtigen Geruch zu erkennen giebt.

Ueber einige Polyjodide des Methylauramins.

Viele der oben besprochenen Salze haben die Eigenschaft, mit Jod in alkoholischer Lösung Polyjodide zu bilden: Das Jod verdrängt den Säurerest und an das neu eingetretene oder event. schon vorhandene Jod lagert sich weiteres Jod an. Hier sollen nur die Polyjodide des Methylauramins besprochen werden, da diejenigen des Hexamethyldiamidobenzophenons zwar dargestellt, aber nicht eingehend untersucht wurden.

Darstellungsmethoden.

1. Aus methylschwefelsaurem Methylauramin.

Aus einer starken alkoholischen Lösung dieses Salzes erhielt ich durch Zugabe einer starken alkoholischen Jodlösung lange violettblaue Nadeln von Methylauraminheptajodid, die nach 10 Minuten abgesaugt und dann umkrystallisirt wurden. Im Filtrat schieden sich bei freiwilligem Eindunsten rhombische

Krystalle von Methylauraminpentajodid ab; auch sie sind durch Krystallisation aus Alkohol zu reinigen.

2. Aus bromwasserstoffsaurem Methylauramin und einer starken Jodlösung erhielt ich in der Wärme eine fast momentane Krystallisation von Methylauraminhexajodidmonobromid; die länglichen Blättchen wurden nach 5 Minuten abgesaugt und aus alkoholischer Jodlösung umkrystallisirt. Im Filtrate schieden sich grüne Krystalle von Methylauraminpentajodid und rothbraune Krystalle von Methylauramintrijodid ab. Bei vorsichtigem Erwärmen dieses Krystallgemisches mit Alkohol kann man einen Punkt erreichen, wo sich fast alles Pentajodid gelöst hat, während das in Alkohol schwer lösliche Trijodid abgesaugt werden kann. Krystallisirt in dem Filtrat wiederum ein Gemenge beider Substanzen aus, so ist dieselbe Trennung nochmals vorzunehmen. Beide Substanzen sind getrennt aus Alkohol umzukrystallisiren.

3. Aus jodwasserstoffsaurem Methylauramin erhielt ich das Tri-, Penta- und das Heptajodid. Die Trennung wurde genau analog wie bei den aus dem bromwasserstoffsauren Salz erhaltenen Produkte vorgenommen.

Gemeinsame Eigenschaften der Polyjodide.

Sie zeigen sämmtlich hohe Krystallisationsfähigkeit, meist starken Glanz, oft Dichroismus und Oberflächenfarbe. Sie sind sämmtlich in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol und Eisessig mit brauner Farbe löslich. Das angelagerte Jod ist titrirbar mit Thiosulfatlösung. Die stark jodhaltigen Körper verlieren leicht und riechen daher nach Jod; der Schmelzpunkt nimmt mit zunehmendem Jodgehalt ab, die Löslichkeit in Alkohol dagegen zu. Mit Ammoniak geben sie schwarzen Jodstickstoff.

Die Polyjodide im Speciellen.

Zur Titration verwandte ich eine Thiosulfatlösung, von der 1 Ccm. 0,01266 Grm. Jod verbrauchte.

Methylauramintrijodid ist stark dichroitisch, bei durchfallendem Licht rothbraun, bei auffallendem hellviolett;

es krystallisirt in kleinen spitzen Kryställchen, ist in warmem Alkohol ziemlich leicht löslich und schmilzt bei 178°.

1. 0,2045 Grm. Substanz neutralisirten 6,20 Ccm. Thiosulfatlösung = 38,38 % titrirbares Jod.

2. 0,2146 Grm. Substanz neutralisirten 6,52 Ccm. Thiosulfatlösung = 38,46 % titrirbares Jod.

	Berechnet auf $C_{18}H_{24}N_3J \cdot J_3$:	Gefunden: 1.	2.
J	38,27	38,38	38,46 %.

Methylauraminpentajodid krystallisirt in stark glänzenden rhombischen Krystallen mit prachtvoll grüner Oberflächenfarbe und starkem Metallglanz. Es ist in warmem Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 128°—129°.

1. 0,3025 Grm. Substanz neutralisirten 13,81 Ccm. Thiosulfatlösung = 55,76 % titrirbares Jod.

2. 0,2141 Grm. Substanz neutralisirten 9,40 Ccm. Thiosulfatlösung = 55,58 % titrirbares Jod.

	Berechnet auf $C_{18}H_{24}N_3JJ_4$:	Gefunden: 1.	2.
J	55,38	55,76	55,58 %.

Methylaminheptajodid krystallisirt in langen, glänzenden, tiefvioletten, in warmem Alkohol sehr leicht löslichen Nadeln vom Schmelzp. 100°. Bei längerem Liegen in Alkohol, selbst in der eigenen alkoholischen Mutterlauge verwandelt es sich in das Pentajodid, und unter dem Mikroskop erscheinen die Nadeln als Ketten von kleinen, mit einander verwachsenen Kryställchen des Pentajodids.

1. 0,2694 Grm. Substanz neutralisirten 13,90 Ccm. Thiosulfatlösung = 65,31 % titrirbares Jod.

2. 0,1893 Grm. Substanz neutralisirten 9,67 Ccm. Thiosulfatlösung = 65,71 % titrirbares Jod.

	Berechnet auf $C_{18}H_{24}N_3JJ_6$:	Gefunden: 1.	2.
J	65,06	65,31	65,71 %.

Methylauraminhexajodidmonobromid krystallisirt in länglichen, in Alkohol leicht löslichen, fast schwarzen Blättchen, die äusserst leicht, schon im Vacuumexsiccator, Halogen ver-

lieren, gleichzeitig völlig verharzen, und die keinen festen Schmelzpunkt haben. Ich wusste kein absolut sicheres Mittel, um festzustellen, ob das Brom am Stickstoff oder am Jod gebunden ist, vermuthe aber das letztere, da die übrigen aus bromwasserstoffsaurem Methylauramin dargestellten Polyjodide bromfrei sind.

0,2454 Grm. Substanz gaben 13,13 Ccm. Thiosulfatlösung = 67,74 % titrirbares Halogen.

	Berechnet auf $C_{18}H_{24}N_3J.J_5Br$:	Gefunden:
Halogen	67,76	67,74 %.

Vorliegende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität Giessen ausgeführt. Herrn Prof. Dr. Elbs sage ich auch an dieser Stelle für seine häufigen werthvollen Rathschläge meinen besten Dank.

Krefeld, August 1902.

Zur Kenntniss der Cocablätter;

von

O. Hesse.

Am Schlusse einer Mittheilung über die Bestandtheile der Cocablätter[1]) führte ich einen von Warden[2]) unter dem Namen Cocagerbsäure *(Cocatannic acid)* beschriebenen gelben Körper an, welcher von mir aus Versehen zu der Quercetingruppe gezählt wurde, während Warden denselben der Quercitringruppe zutheilte. Schon ein Jahr früher, nämlich 1887, erhielt Eijkman[3]) aus Coca einen gelben krystallisirten Körper, den derselbe als Quercitrin ansprach, was mir leider bei meiner Veröffentlichung entgangen war. Die alsbaldige Vergleichung der Eigenschaften dieser Körper, welche ich vor etwa 10 Jahren vornahm und zu welcher mir Herr Prof. Eijkman eine Probe dieses „Quercitrins" gütigst überliess, berechtigte zu der Vermuthung, dass in beiden Körpern, wenigstens im Wesentlichen, ein und dieselbe Substanz vorliege.

Diese Vermuthung hat sich denn auch durch meine Untersuchung, welche im Nachfolgenden niedergelegt werden soll, als richtig erwiesen. Dabei hat sich ergeben, dass dieser Körper thatsächlich neu ist, wie ja Warden schon hervorhob, und dem Quercitrin gleicht, also nicht die die Gerbsäuren charakterisirenden Eigenschaften, wie z. B. Fällung von Eiweiss, Brechweinstein, besitzt. Da nun aber der Name Cocagerbsäure von Niemann[4]) einer wirklichen in den Cocablättern enthaltenen Gerbsäure schon gegeben wurde, so möchte ich für den fraglichen Körper den Namen Cocacitrin in Vorschlag bringen. Uebrigens enthält die Coca ausser dem Cocacitrin noch drei

[1]) Ann. Chem. **271**, 180.

[2]) Pharm. Journ. Transactions (3) **18**, 985 (1888).

[3]) Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland, 1887. (Een Bezoek van 'Jlands Plantentuin te Buitenzorg door Eijkman, Separatabzug, S. 56).

[4]) Archiv der Pharmacie **103**, 130.

andere gelbe Körper, welche ich durch die Namen Cocaflavin, Cocaflavetin und Cocacetin unterscheide.

Als Ausgangsmaterial für meine Untersuchung diente die auf Java cultivirte Coca. Dieselbe ist bekanntlich schmalblättrig und gleicht im Aeusseren vollkommen der *Trujillococa* (oder Truxillo), welche Rusby[1]) von *Erythroxylon truxillense* ableitet. Allein Rusby geht noch einen Schritt weiter und erklärt die Species, welche die Javacoca liefert, für das oben erwähnte Erythroxylon, während Burck diese javanische Cocaart *Erythroxylon Spruceanum* nennt.

Für die Unterscheidung dieser südamerikanischen und javanischen Cocaart spricht auch der chemische Befund derselben, denn während die Trujillo 0,8 %—1,0 % Alkaloïde enthält, weist die Javacoca einen Gehalt von 2 %—2,5 % Alkaloïde auf, worunter auch das Benzoylpseudotropeïn oder Tropacocaïn ist, das weder in der Trujillo, noch überhaupt in einer anderen Coca angetroffen wird. Allerdings wäre denkbar, dass diese Verschiedenheit auch durch klimatische und andere vegetative Verhältnisse bedingt sein könnte; solange aber dieser Nachweis nicht geliefert worden ist, sollte für die Pflanze, welche die Javacoca liefert, die von Burck gewählte Bezeichnung *Erythroxylon Spruceanum* beibehalten werden.

Zur Darstellung des Cocacitrins und seiner farbigen Begleiter wurde die feinzerkleinerte Coca zunächst bei gewöhnlicher Temperatur mit Petroläther extrahirt, wodurch β-Amyrin- und Cerylalkoholverbindungen, sowie das β-Cerotinon und eine ansehnliche Menge eines grünen Farbstoffs beseitigt werden konnte. Die rückständige, vom Petroläther vollkommen befreite Masse wurde nun bei mässiger Wärme mit Alkohol extrahirt und der Alkohol aus dieser Lösung durch Destillation entfernt, wobei eine grüne harzige Masse in bedeutender Menge zurückblieb. Um hieraus die Basen (Cocaïn u. s. w.) zu gewinnen, wurde diese Masse mit verdünnter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur wiederholt durchgeknetet und hierauf, um die letzten Reste der sauren Lösung zu beseitigen, mit Wasser gewaschen. Die nun halbfest gewordene grüne Masse wurde an der Luft thunlichst getrocknet und in gröblich zertheilter

[1]) Druggists Circular and Chemists Gazette, Nov. 1900, S. 220—223.

Form wiederholt mit Aether von 0,728 spec. Gew. extrahirt, in der Art, dass das erste Mal das zweifache Gewicht, in der Folge aber das zehnfache Gewicht Aether genommen wurde. Bei der erstmaligen Extraction färbte sich der Aether intensiv grün und hinterliess bei der Destillation ein grünes Harz, das nicht weiter beachtet wurde. Die folgenden Extracte waren krystallinisch, grüngelb bis gelb und der Menge nach mehr und mehr geringer. Nach fünfmaliger Extraction war der schliessliche Aetherrückstand so geringfügig, dass die Extraction eingestellt wurde.

Immerhin hatte sich bei dieser Extraction eine relativ geringe Menge der grünen Masse gelöst, während der bei weitaus grösste Theil derselben ungelöst geblieben war. Letzterer bestand im Wesentlichen aus Cocacitrin, während Cocaflavin, Cocaflavetin, Cocacetin und geringe Mengen von Cocacitrin in den Aether übgergegangen und in den ebengenannten Fractionen enthalten waren.

Cocacitrin.

Die Reinigung des Cocacitrins, wie es zunächst in dem in Aether Unlöslichen vorlag, geschah zum Theil durch Umkrystallisiren desselben aus verdünntem heissen Alkohol, zum Theil durch Kochen desselben mit Barytlösung. In erster Art wurde jedoch das Cocacitrin kaum rein erhalten und dasselbe deshalb noch aus kochendem Wasser, in welchem es sich verhältnissmässig gut löst, umkrystallisirt. Sehr leicht liess sich dagegen die Reinigung dieser Substanz nach zweiter Art bewerkstelligen, indem die Rohsubstanz mit dem doppelten Gewicht Barythydrat und der 60fachen Menge Wasser gekocht wurde; es löst sich das Cocacitrin in der Barytlösung mit tiefgelber Farbe auf und die nun klar filtrirte Lösung scheidet auf Zusatz von überschüssiger Salz- oder Essigsäure nach kurzer Zeit das Cocacitrin als eine dichte flockige, aus haardünnen Krystallfäden bestehende hellgelbe Masse ab, die nach Beseitigung der Mutterlauge zweckmässig aus verdünntem heissen Alkohol umkrystallisirt wird.

Es wurde oben angegeben, dass ein kleiner Theil Cocacitrin mit in die Aetherlösung übergeht, wenn die Rohmasse mit Aether behandelt wird. Um hieraus das Cocacitrin zu

erhalten, wird der Aetherrückstand in mässig verdünntem heissen Alkohol gelöst; beim Verdunsten desselben krystallisirt zunächst Cocacetin, dann Cocaflavetin, fernerhin Cocaflavin und schliesslich Cocacitrin und zwar letzteres in warzenförmigen Krystallaggregaten, das in der angegebenen Weise durch Barythydrat zu reinigen ist.

Das in der einen oder anderen Weise gewonnene Cocacitrin enthält Krystallwasser, welches bei 100° nur unvollkommen, vollständig aber bei 120°—130° entweicht. Es gaben:

I. 0,236 Grm. lufttrockne Substanz bei 130° 0,018 Grm. H_2O.
II. 0,2365 Grm. luftrockne Substanz bei 120° 0,0185 Grm. H_2O.
III. 0,219 Grm. lufttrockne Substanz bei 120° 0,018 Grm. H_2O.
IV. 0,225 Grm. lufttrockne Substanz bei 140° 0,0185 Grm. H_2O.
V. 0,2085 Grm. lufttrockne Substanz bei 120° 0,0165 Grm. H_2O.
VI. 0,228 Grm. bei 120° getrockneter Substanz 0,435 Grm. CO_2 und 0,1015 Grm. H_2O.
VII. 0,201 Grm. bei 120° getrockneter Substanz 0,3865 Grm. CO_2 und 0,0895 Grm. H_2O.
VIII. 0,1904 Grm. bei 120° getrockneter Substanz 0,3705 Grm. CO_2 und 0,0855 Grm. H_2O.
IX. 0,218 Grm bei 120° getrockneter Substanz 0,4185 Grm. CO_2 und 0,1005 Grm. H_2O.

Mit Rücksicht auf die unten angeführten Thatachen leite ich hieraus für die krystallwasserhaltige Substanz die Formel $C_{28}H_{32}O_{17}+3H_2O$ und für die wasserfreie $C_{28}H_{32}O_{17}$ ab.

	Berechnet für $C_{28}H_{32}O_{17}+3H_2O$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.
$3H_2O$	7,78	7,63	7,82	8,21	8,20	7,96 %
	$C_{28}H_{32}O_{17}$:	VI.	VII.	VIII.	IX.	
C	52,47	52,03	52,44	52,98	52,35 %	
H	5,04	4,99	4,99	5,02	5,15 „	

Warden erhielt für seine Substanz ähnliche Werthe, nämlich 8,29% Krystallwasser und für die bei 160° getrocknete Substanz:

C	53,22	53,36	52,96 %
H	5,62	5,76	5,58 „

Derselbe leitet jedoch aus diesen Werthen für die krystallwasserhaltige Substanz die Formel $C_{17}H_{22}O_{10}+2H_2O$ und aus einer Bleiverbindung für die wasserfreie Substanz $C_{14}H_{18}O_8$ ab, giebt aber gleichzeitig zu, dass weder die eine, noch die

andere Formel hinreichend begründet ist. Wahrscheinlich enthielt Warden's Cocatannic acid erhebliche Mengen Cocaflavin, wodurch die Werthe für Kohlenstoff und Wassserstoff höher ausfielen als sie die Formel $C_{28}H_{32}O_{17}$ verlangt.

Das Cocacitrin bildet kleine blassgelbe, äusserst dünne sechsseitige Prismen, die an beiden Enden durch rechtwinklig aufgesetzte Pinakoïde begrenzt sind. In Masse bildet es blassgelbe Brocken. Es löst sich leicht in heissem Alkohol; eine solche Lösung röthet blaues Lackmuspapier und zeigt mit wenig Eisenchlorid vermischt schmutziggrüne Färbung. Wird Wasser zur alkoholischen Lösung gebracht, so scheidet sich das Cocacitrin ganz allmählich in blassgelben Krystallaggregaten daraus ab. In kochendem Wasser löst es sich verhältnissmässig gut und diese Lösung gesteht beim Erkalten zu einem dichten Magma äusserst zarter Prismen. In reinem kochendem Aceton löst es sich wenig, gut dagegen in mit Wasser vermischtem Aceton, und sehr leicht in Eisessig.

Das Cocacitrin verliert sein Krystallwasser bei 120°—130° vollständig und beginnt gegen 175° zu sintern, schmilzt aber erst bei 186°; wird es längere Zeit auf 190° erhitzt, so macht sich Caramelgeruch bemerkbar.

In Kalilauge, Natronlauge, Baryt- und Kalkwasser löst es sich mit gelber Farbe; werden diese Lösungen mit Salzsäure übersättigt, so scheidet sich das Cocacitrin erst nach einigen Minuten ab. Es scheint daher, dass in diesen Lösungen erst eine Verbindung mit Wasser enthalten ist, die bald in die organische Substanz und Wasser zerfällt. In Ammoniak löst es sich ebenfalls mit gelber Farbe, jedoch setzt die völlige Auflösung desselben eine grössere Menge Ammoniak voraus; ist wenig Ammoniak zugegen, so löst sich wohl etwas beim Erwärmen mit gelber Farbe, allein beim Erkalten scheidet sich ein Theil des gelösten Cocacitrins wieder ab. Wird zu letzterer Lösung, also von Cocacitrin in ungenügendem Ammoniak, Chlorbaryumlösung gebracht, so entsteht ein hellgelber Niederschlag, und bei Zusatz von Bleizuckerlösung ein dunkelgelber amorpher Niederschlag; dagegen entsteht in einer Lösung in überschüssigem Ammoniak mit Chlorbaryum kein Niederschlag, wohl aber ein solcher mit Bleizuckerlösung. Wird die Lösung in Ammoniak mit Silbersalpeter vermischt, so erfolgt

bald Trübung und scheidet sich beim Erwärmen Metall ab, das jedoch in der Lösung suspendirt bleibt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit tiefgelber Farbe, bildet indess weder mit Schwefelsäure, noch mit Salzsäure eine Verbindung. Wird es mit diesen Säuren in verdünnter Lösung gekocht, so spaltet es sich in Zucker und Cocacetin. Mit Jodwasserstoffsäure nach dem Verfahren von Zeisel erhitzt, entbindet es kein Jodalkyl.

In Essigsäureanhydrid löst es sich beim Erwärmen sehr leicht auf; wird es damit bei 85° vier Stunden lang in Berührung gelassen, so acetylirt es sich vollständig. Die Lösung wird dann nach Zusatz von etwas Wasser bei etwa 50° verdunstet und so ein grünlicher durchscheinender Firniss als Rückstand erhalten, der sich leicht in Essigsäure löst. Diese Lösung, in kaltes Wasser eingetragen, bildet nun in demselben einen weissen flockigen Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen an der Luft eine fast weisse, bröcklige Masse darstellt, die bei 118° schmilzt, sich leicht in Alkohol löst und in dieser Lösung mit wenig Eisenchlorid braunrothe Färbung giebt. In Kalilauge löst sich diese Substanz zunächst nicht; ganz allmählich findet aber Lösung statt, die Lösung färbt sich immer mehr und mehr gelb und schliesslich befindet sich in der Lösung Cocacitrin und Essigsäure; es findet also vollständige Spaltung der Acetylverbindung statt. Diese Spaltung wird jedoch rasch beim Kochen der Substanz mit Alkalilösung erreicht. Ammoniak scheint dagegen nicht auf diese Substanz zu wirken.

0,2405 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,478 Grm. CO_2 und 0,1065 Grm. H_2O.

0,482 Grm. bei 100° getrockneter Substanz, mit Kalilauge zerlegt, die Lösung dann mit überschüssiger Phosphorsäure destillirt, gaben 0,158011 Grm. Acetyl.

Daraus folgt für diese Verbindung die Formel $C_{28}H_{25}(CH_3.CO)_7O_{17}$:

	Berechnet:	Gefunden:
C	53,93	54,20 %
H	4,86	4,96 „
Acetyl	32,23	32,78 „.

Spaltung des Cocacitrins.

Warden fand, dass sich beim Erhitzen seines Farbstoffes mit 3 procent. Salzsäure im geschlossenen Rohr 42,51 % die Fehling'sche Lösung reducirender Zucker bildeten, sowie eine dunkel schwefelgelbe Substanz, welche sich in heissem Wasser sehr wenig löste und in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine dunkel schwarzbraune Fällung gab.

Ich habe die Spaltung des Cocacitrins mit 4 procent. Schwefelsäure vorgenommen, indem diese Substanz mit fraglicher Säure vier Stunden lang am Rückflusskühler gekocht wurde. Nach dem Erkalten wurde das in der Säure fast unlösliche Spaltungsprodukt abfiltrirt, gut mit eiskaltem Wasser ausgewaschen und die Lösung zur Darstellung des Zuckers verwendet, welcher direct bestimmt wurde.

Aus 3,10 Grm. wasserfreiem Cocacitrin wurden in solcher Art 1,613 Grm. unlösliches Spaltungsprodukt, d. i. Cocacetin (bei 130° getrocknet) und 1,773 Grm. wasserfreier Zucker erhalten. Würde die Spaltung des Cocacitrins in der Weise vor sich gehen:

$$C_{28}H_{32}O_{17} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{16}H_{12}O_7,$$

so ergiebt sich:

	berechnet:	gefunden:
Zucker	56,2	55,6 %
Cocacetin	49,4	50,5 „.

Der Zucker.

Die schwefelsaure Lösung wurde genau mit Barythydratlösung neutralisirt, der Niederschlag gut ausgewaschen, die Lösung auf ein geringes Volumen eingedunstet und nun, da sich inzwischen sehr geringe Mengen Niederschlag abgeschieden hatten, klar filtrirt, ehe die Verdunstung der Lösung zur Trockne erfolgte. Der schliessliche Rückstand wurde mit 95 procent. Alkohol behandelt, wobei sich einige weisse Flocken abschieden, die hauptsächlich aus anorganischer Substanz bestanden, und die klar filtrirte Lösung abermals verdunstet.

Dabei blieb der Zucker als ein farbloser süss schmeckender Syrup zurück, welcher die Fehling'sche Lösung reducirte, dagegen mit Hefe nicht vergährte. Indess krystallisirte dieser Zucker nach längerer Zeit, indem sich stark glänzende Octaëder und hemiëdrische Formen bildeten, die ein Hydrat des

Zuckers sind, welches bei 89°—90° schmilzt, dabei sein Krystallwasser vollständig verliert und dann einen zähen Syrup giebt. Auch schon beim längeren Erhitzen auf 50°—60° verliert es den grösseren Theil seines Krystallwassers und wird der Zucker eine zähe Masse. Dagegen erweist sich dieses Hydrat bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator beständig.

0,2405 Grm. im Exsiccator getrocknete Substanz gaben bei 80°—90° 0,019 Grm. = 9,29 % Wasser.

Ferner gaben 0,1855 Grm. bei 80°—90° getrockneter Zucker 0,2715 Grm. CO_2 und 0,1115 Grm. H_2O.

Daraus ergiebt sich, dass der fragliche Zucker nach $C_6H_{12}O_6$ zusammengesetzt ist, und dass derselbe mit 1 Mol. H_2O krystallisirt.

	Berechnet für $C_6H_{12}O_6 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	9,08	9,28 %
	$C_6H_{12}O_6$:	
C	39,97	39,87 „
H	6,73	6,97 „.

Dieser Zucker ist rechtsdrehend, und zwar betrug bei $c = 3{,}98$ (wasserfrei), in Wasser gelöst, bei $t = 15°$ $[\alpha]_D = + 19{,}8°$.

Ferner gaben $c = 1{,}468$ (sehr schön krystallisirt, auf wasserfreie Substanz berechnet) bei $t = 15°$ $[\alpha]_D = + 18{,}8°$.

Der fragliche Zucker wurde nun in bekannter Weise in sein Osazon übergeführt, welches in kleinen gelben Nadeln krystallisirt. Dasselbe löst sich leicht in heissem Alkohol und scheidet sich daraus auf Zusatz von heissem Wasser unverändert wieder ab. Sein Schmelzpunkt liegt bei 179°—180°.

0,1387 Grm. gaben bei 100° keinen Verlust, dagegen beim Verbrennen 0,308 Grm. CO_2 und 0,077 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{22}N_4O_4$:	Gefunden:
C	60,27	60,57 %
H	6,20	6,22 „.

Vorläufig nenne ich diesen Zucker Cocaose; derselbe dürfte aber wohl mit d-Talose identisch sein, was durch weitere Versuche noch zu ermitteln ist.

Cocacetin.

Dasselbe wurde ausser durch Spaltung des Cocacitrins noch direct in geringer Menge aus der Coca und zwar in

dem oben erwähnten ätherischen Extract erhalten und in beiden Fällen durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, Aceton oder Eisessig und folgendem Zusatz von heissem Wasser bis zur beginnenden Krystallisation gereinigt. Dasselbe enthält Krystallwasser, welches bei 130° vollständig entweicht.

0,236 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 130° 0,0225 Grm. H_2O.
0,3815 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 130° 0,0365 Grm. H_2O.
0,2135 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,472 Grm. CO_2 und 0,067 Grm. H_2O.
0,215 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,478 Grm. CO_2 und 0,074 Grm. H_2O.

Daraus folgt für das wasserhaltige Cocacetin die Formel $C_{16}H_{12}O_7 + 3H_2O$ und für das wasserfreie $C_{16}H_{12}O_7$.[1])

	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_7 + 3H_2O$:	Gefunden:	
$3H_2O$	10,23	9,48	9,58 %
	$C_{16}H_{12}O_7$:		
C	60,73	60,28	60,63 „
H	3,83	3,52	3,85 „.

Zur Bestimmung des Molekulargewichts vom Cocacetin wurde dessen Acetonlösung verwendet. Es gab eine solche Lösung mit $p = 2{,}756$ wasserfreier Substanz eine Siedepunktserhöhung von 0,145°, bei $p = 2{,}274$ von 0,114° und bei $p = 1{,}1878$ von 0,063°. Hieraus folgt für $M = 317$ bezw. 333—315, während sich für die Formel $C_{16}H_{12}O_7$ 316,16 berechnen.

Das Cocacetin bildet schön gelbe kleine Nadeln und schmilzt wasserfrei bei 260°—265°, löst sich kaum etwas in kaltem, sehr schwer in heissem Wasser, leicht aber in Aceton, Alkohol und Eisessig, namentlich beim Erwärmen. Benzol und Chloroform lösen beim Kochen nur Spuren dieses Farbstoffes, nichts davon bei gewöhnlicher Temperatur. Dagegen löst es sich etwas in Aether, namentlich wenn es frisch gefällt wird, z. B. wenn die Auflösung der Substanz in Kali-

[1]) Das direct aus der Coca erhaltene Cocacetin gab etwas mehr Kohlenstoff als die Formel $C_{16}H_{12}O_7$ verlangt, nämlich 61,65 und 61,70 % C (Wasserstoff: 3,63 % bezw. 3,68 %). Dieses Mehr im Kohlenstoff spricht dafür, dass dem fraglichen Präparat noch eine andere kohlenstoffreichere Verbindung beigemengt sein muss. Indess habe ich unter dem Mikroskope keine Verschiedenheit der Krystalle bemerken können, und auch sonst zeigte es ein Verhalten, das mit dem des durch Spaltung erhaltenen Cocacetins befriedigend übereinstimmt.

lauge mit Salzsäure übersättigt wird. Die alkoholische Lösung des Cocacetins reagirt deutlich sauer und giebt mit wenig Eisenchlorid schwarzgrüne Färbung. In Alkalilauge löst es sich mit gelber Farbe, welche beim Erwärmen dunkler wird. Auch Ammoniak löst es mit gelber Farbe, und in dieser Lösung giebt Chlorbaryum einen mässigen flockigen Niederschlag, während sich die Masse schmutziggrün färbt, mit Bleizucker einen tief orangerothen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag, mit Silbersalpeter sofort Trübung und Dunkelfärbung, ohne dass sich jedoch der gebildete Niederschlag absetzt.

Wird die eisessigsaure Lösung mit Schwefelsäure oder Salzsäure versetzt, so scheidet sich die Substanz frei von diesen Säuren aus solcher Lösung ab, dagegen entsteht eine Verbindung mit Schwefelsäure, wenn die Substanz mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt wird; es löst sich dabei die Substanz mit dunkelgelber Farbe auf und nun bilden sich mikroskopisch kleine Nadeln der fraglichen Verbindung, die aber schon durch kaltes Wasser zersetzt wird. Wird das Cocacetin mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gew. gekocht, so entwickelt sich kein Jodalkyl.

In Essigsäureanhydrid löst sich das Cocacetin beim Erwärmen leicht auf und wenn diese Lösung 4 Stunden lang auf einer Temperatur von 85° gehalten wird, so hat sich dann diese Substanz vollständig acetylirt. Diese Lösung giebt sodann, in flacher Schale bei gelinder Wärme verdunstet, einen fast weissen krystallinischen Rückstand. Beim Uebergiessen dieses Rückstandes mit einem Gemisch von 2 Theilen Eisessig und 1 Theil Wasser bilden sich besonders hübsch ausgebildete Krystalle, die durch Umlösen aus verdünnter heisser Essigsäure rein zu erhalten sind.

Diese Verbindung bildet fast weisse platte, vierseitige Säulen, welche durch rechtwinklig aufgesetzte Pinakoïde abgestumpft sind. Dieselbe löst sich leicht in Alkohol und in dieser Lösung erzeugt Eisenchlorid keine Färbung. Auch in Aceton ist diese Verbindung leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 180°, jedoch erweicht die Substanz schon ein paar Grad unter dieser Temperatur.

In Aceton erzeugte $p = 2{,}9437$ Grm. Substanz eine Erhöhung des Siedepunkts um 0,105°.

Ferner gaben: 0,2175 Grm. bei 100° getrockneter Substanz 0,4695 Grm. CO_2 und 0,0795 Grm. H_2O.

0,209 Grm. bei 120° getrockneter Substanz 0,453 Grm. CO_2 und 0,0775 Grm. H_2O.

0,467 Grm. bei 120° getrockneter Substanz 0,16398 Grm. Acetyl.

Daraus folgt für diese Substanz die Formel $C_{16}H_8(C_2H_3O)_4O_7$.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	59,27	58,87	59,11 %
H	4,17	4,09	4,15 „
$CO.CH_3$	35,7	—	35,3 „
M	484,2	468	— .

Spaltung des Cocacetins durch Kaliumhydroxyd.

Zunächst wurde versucht, das Cocacetin durch längeres Kochen mit alkoholischer Kalilösung am Rückflusskühler ganz oder theilweise zu spalten, jedoch ohne Erfolg. Es wurde deshalb zur Anwendung von schmelzendem Kalihydrat übergegangen und 1 Theil Substanz mit 4 Theilen Stangenkali und 2 Theilen Wasser in einer Silberschale vorsichtig erhitzt. Dabei färbte sich die Masse zuerst tief dunkelroth und bildete bald einen Brei von feinen Kryställchen. In dem Masse als das Wasser verdampfte, verlor sich mehr und mehr die Rothfärbung, die Masse wurde rothbraun, dann dunkelbraun und schliesslich hellbraun. Wird der Process unterbrochen, wenn sich die Masse dunkelbraun gefärbt hat, so befindet sich in derselben neben anderen, jedoch unkrystallisirbaren Substanzen mehr oder weniger ein leicht krystallisirbarer Körper vor, der sich beim Uebersättigen der Schmelze durch Salzsäure, wobei Kohlensäure entweicht, in Flocken abscheidet. Dieser Körper lässt sich durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig leicht reinigen.

Wird zur Auflösung dieser Substanz in heissem Eisessig etwa das halbe Volumen heisses Wasser gebracht, so scheidet sich dieselbe in zarten blassgelben Nadeln ab, welche kein Krystallwasser enthalten und daher weder im Exsiccator noch bei 130° irgend welchen Verlust zeigen.

0,230 Grm. der lufttrocknen Substanz gaben 0,5235 Grm. CO_2 und 0,0955 Grm. H_2O.

Hieraus ergiebt sich für die Substanz die Formel $C_{15}H_{14}O_6$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	62,03	62,07 %
H	4,87	4,65 „ .

Die Bildung dieser Substanz erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{16}H_{12}O_7 + H_2O = CO_2 + C_{15}H_{14}O_6.$$

Diese Substanz würde sonach Hydrodecarbonylcocacetin sein; ich werde dieselbe Decocacetin nennen.

Das Decocacetin bildet blassgelbe vierseitige, an den Enden meist rechtwinklig abgestumpfte Nadeln, welche bei 238° schmelzen, wasserfrei sind und sich sehr schwer in heissem, kaum in kaltem Alkohol lösen. Diese Lösung giebt mit wenig Eisenchlorid eine schmutziggrüne Färbung. In Aceton, namentlich heissem, löst es sich reichlich, wenig in heissem Eisessig und in Aether, nicht in kochendem oder kaltem Wasser. In Kali- oder Natronlauge löst es sich leicht und mit gelber Farbe, sehr schwer dagegen in Ammoniak, selbst beim Kochen desselben. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet es eine trübe dunkelgelbe Lösung, welche sich aber beim Erwärmen klärt, worauf sich beim Erkalten schöne concentrisch gruppirte, gelbe Nadeln einer Verbindung des Farbstoffes mit Schwefelsäure abscheiden.

Wird es mit der vierfachen Menge Kalihydrat und etwas Wasser erhitzt, so sind schliesslich in der Schmelze Phloroglucin und Protocatechusäure enthalten. Die gleichen Produkte werden direct aus Cocacetin erhalten, wenn das Schmelzen desselben mit Kalihydrat so lange fortgesetzt wird, bis die Masse sich hellbraun färbt. Wird dann die Masse nach dem Erkalten mit concentrirter Salzsäure übersättigt und dieselbe, die eine gesättigte Chlorkaliumlösung darstellt, in welcher noch festes Chlorkalium suspendirt ist, mit Aether ausgeschüttelt, so nimmt letzterer neben färbenden Materien Phloroglucin und Protocatechusäure auf. Wird dann die ätherische Lösung mit etwas Wasser gewaschen, so geht an dieses das Phloroglucin über und wird durch Verdunsten der wässrigen Lösung in Krystallen erhalten, während andererseits die Aetherlösung nun bei der Destillation einen Rückstand giebt, der bald krystallisirt und in diesen Krystallen Protocatechusäure liefert. Beide Substanzen wurden durch Um-

krystallisiren aus wenig Wasser gereinigt und als solche leicht erkannt.

Die Spaltung des Cocacetins durch Kalihydrat erfolgt also in der Weise:

$$\underset{\text{Cocacetin}}{C_{16}H_{12}O_7} + H_2O = \underset{\text{Decocacetin}}{C_{15}H_{14}O_6} + CO_2$$

$$\underset{\text{Decocacetin}}{C_{15}H_{14}O_6} + H_2O = \underset{\text{Phloroglucin}}{C_6H_6O_3} + \underset{\text{Proto-catechusäure.}}{C_7H_6O_4} + C_2H_4$$

Was bei dieser Reaction mit der Gruppe C_2H_4 geschehen ist, habe ich leider nicht ermitteln können; möglicherweise entweicht diese Gruppe in Form von Alkohol. Um dies zu eruiren, reichte jedoch das Material nicht aus. Für den Fall, dass wirklich bei dieser Zersetzung die Bildung von Alkohol einhergeht, so würde das Cocacetin durch schmelzendes Kalihydrat in folgender Weise zerfallen:

$$C_{16}H_{12}O_7 + 3H_2O = CO_2 + C_6H_6O_3 + C_7H_6O_4 + C_2H_6O.$$

Cocaflavin.

Aus der alkoholischen Mutterlauge des Cocacitrins, welches aus dem oben genannten Aetherextract erhalten wurde, schieden sich hübsche blassgelbe Nadeln ab, welche leicht von den noch beigemengten warzenförmigen Krystallaggregaten des Cocacitrins, deren Menge relativ klein war, mechanisch getrennt werden konnten. Diese Nadeln wurden mit der doppelten Menge Barythydrat und der 60fachen Mengen Wasser gekocht, wobei sich jedoch nur wenig löste, das auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure in der Hauptsache in zarten Nadeln ausfiel. Die Hauptmenge der Farbsubstanz war in dem Ungelösten; wurde dieses mit Wasser gekocht, so löste es sich bis auf wenige schwarzbraune Flocken auf und Salzsäure gab nun in der gelben Lösung einen blassgelben krystallinischen Niederschlag. Die in beiden Fällen erhaltenen Massen wurden zusammen aus verdünntem heissen Alkohol umkrystallisirt und so diese Substanz in kleinen gelben Nadeln erhalten, welche ebenfalls Krystallwasser enthalten, das bei 120—130° vollständig weggeht. Alsdann schmilzt diese Substanz bei 163°—164°.

I. 0,2228 Grm. lufttrockne Subst. gaben bei 130° 0,0193 Grm. H_2O.
II. 0,221 Grm. lufttrockne Subst. gaben bei 130° 0,0185. Grm. H_2O.

III. 0,2065 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,408 Grm. CO_2 und 0,0995 Grm. H_2O.

IV. 0,203 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,402 Grm. CO_2 und 0,0965 Grm. H_2O.

Mit Bezug auf die folgenden Ermittelungen leite ich hieraus für die wasserhaltige Substanz die Formel $C_{34}H_{38}O_{19} + 4H_2O$, für die wasserfreie Verbindung dagegen $C_{34}H_{38}O_{19}$ ab.

	Berechnet für $C_{34}H_{38}O_{19} + 4H_2O$:	Gefunden: I.	II.
$4H_2O$	8,76	8,68	8,14 %
	$C_{34}H_{38}O_{19}$	III.	IV.
C	54,37	53,88	54,08 %.
H	5,11	5,40	5,32 „ .

Das Cocaflavin krystallisirt aus kochendem Wasser, in welchem es sich schwer löst, in kleinen Nadeln, die unter dem Mikroskop bei 580facher Vergrösserung sich meist als vierseitige, quadratische Prismen darstellen, die an beiden Enden rechtwinklig durch Pinakoïde abgestumpft sind. Aus heissem Alkohol, worin es sich ziemlich leicht löst, wird es in gut ausgebildeten derberen Prismen erhalten. In Aether und heissem Aceton löst es sich sehr schwer, jedoch anscheinend etwas leichter als das Cocacitrin. Die alkoholische Lösung reagirt ebenfalls sauer, giebt aber mit wenig Eisenchlorid nicht eine schmutzig grüne Färbung, sondern eine grünlichbraune Färbung. In verdünnter Kalilauge löst es sich leicht und mit gelber Farbe und fällt auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure wieder in kleinen blassgelben Nädelchen aus. In Ammoniak löst es sich beim Erwärmen sehr schwer; die Lösung ist gelb gefärbt und scheidet beim Erkalten einen Theil des Gelösten wieder ab; mit Chlorbaryum giebt dieselbe einen dichten blassgelben Niederschlag, mit Bleizucker einen gelben flockigen Niederschlag, mit Silbersalpeter dagegen keine Fällung und auch beim Erhitzen keine Abscheidung von Silber. In Eisessig löst es sich leicht und lässt sich daraus beim Erwärmen desselben gut umkrystallisiren, wenn zur heissen Lösung das gleiche Volumen heisses Wasser hinzugefügt wird, mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gew. entwickelt es beim Sieden derselben Jodmethyl und löst sich mit gelber Farbe leicht in concentrirter Schwefelsäure. Beim Kochen mit 4procent. Schwefel-

säure am Rückflusskühler zerfällt es in Zucker und Cocaflavetin und zwar wurden von 0,4675 Grm. bei 120° getrockneter Substanz 0,2435 Grm. = 57,1 % Cocaflavetin (bei 130° getrocknet) erhalten. Würde die Spaltung des Cocaflavins nach der Gleichung:

$$C_{34}H_{38}O_{19} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{22}H_{18}O_9$$

erfolgen, so würden sich 56,5 % Cocaflavetin zu ergeben haben.

Was den Zucker betrifft, der bei dieser Spaltung entsteht, so wurde derselbe in derselben Weise wie der vom Cocacitrin dargestellt und resultirte ein farbloser süssschmeckender Syrup, in welchem sich nach einigen Wochen derbe kurze, concentrisch gruppirte Krystallnadeln abschieden, die indess von der sie umgebenden Masse nicht getrennt werden konnten. Der Zucker kam mit Hefe bald in Gährung und schied aus Fehling'scher Lösung Kupferoxydul ab. Sein Drehungsvermögen konnte leider wegen Mangel an Material nicht ermittelt werden. Dagegen wurde noch sein Verhalten zu Phenylhydrazin geprüft. Dabei ergab sich ein Gemenge von zwei Osazonen zu etwa gleichen Theilen, wovon das eine schöne gelbe Nadeln bildete, welche sich verhältnissmässig schwer in kochendem Alkohol lösten und im Roth'schen Apparat bei 204°—205° schmolzen und daher aus Glucosazon bestanden, während das andere Osazon sich leichter in Alkohol löste, gegen 188° sich zu verfärben begann und bei 191° schmolz. Hieraus glaube ich den Schluss ziehen zu können, dass bei der Hydrolyse des Cocaflavins Glucose und Galactose zu gleichen Theilen entstanden.

Cocaflavetin.

Dasselbe wurde direct aus der Coca erhalten, wie oben angegeben, und zwar in hübschen platten grünlichgelben Nadeln, sowie bei der Spaltung des Cocaflavins durch Schwefelsäure. Durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig, in welchem es sich leicht löst, wird es auf Zusatz von heissem Wasser in hübschen blassgelben Blättchen gewonnen. Dasselbe krystallisirt ebenfalls mit Wasser.

0,2285 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 120° 0,0235 Grm. H_2O.

0,2237 Grm. wasserfreie, direct erhaltene Substanz gaben 0,506 Grm. CO_2 und 0,086 Grm. H_2O.

0,2375 Grm. wasserfreie, direct erhaltene Substanz gaben nach Zeisel's Verfahren 0,268 Grm. AgJ.

0,1997 Grm. wasserfreie, durch Spaltung erhaltene Substanz gaben 0,4515 Grm. CO_2 und 0,073 Grm. H_2O.

Daraus folgt für die krystallwasserhaltige Substanz die Formel $C_{20}H_{12}O_7(OCH_3)_2+3H_2O$ und für die wasserfreie $C_{20}H_{12}O_7(OCH_3)_2$.

	Berechnet für $C_{20}H_{12}O_7(OCH_3)_2 + 3H_2O$	Gefunden:	
$3H_2O$	11,24	10,28 %	
	$C_{20}H_{12}O_7(OCH_3)_2$:		
C	61,94	61,69	61,66 %
H	4,26	4,27	4,09 „
OCH_3	14,56	14,95	—.

Das Cocaflavetin schmilzt bei 230°, löst sich leicht in Eisessig, in Alkohol und in Aceton, kaum in kaltem, wenig in heissem Wasser und in Ammoniak. In Kalilauge löst es sich leicht und mit gelber Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe, scheint aber weder mit Schwefelsäure noch mit Salzsäure Verbindungen einzugehen.

Die alkoholische Lösung färbt sich mit wenig Eisenchlorid intensiv dunkelgrün. Wird es mit Kalihydrat geschmolzen, so bildet sich unter anderem eine Säure, welche mit Eisenchlorid ebenfalls dunkelgrüne Färbung giebt. Ob nun diese Säure Protocatechusäure oder eine andere Säure war, konnte wegen mangelnden Material nicht ermittelt werden.

Norcocaflavetin.

Bei Behandlung des Cocaflavetins mit Jodwasserstoffsäure entwickelt sich Jodmethyl und bleibt der Rest dieser Substanz als gelbes Krystallmehl zurück. Dasselbe löst sich sehr leicht in verdünnter Kalilauge, aus welcher es sich auf Zusatz von Salzsäure in kleinen gelben Krystallaggregaten abscheidet. Diese Substanz ist bei 120° nach $C_{20}H_{14}O_9$ zusammengesetzt und enthält daher zwei Hydroxylgruppen.

0,1845 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,4055 Grm. CO_2 und 0,063 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	60,28	59,94 %
H	3,55	3,81 „ .

Das Norcocaflavetin $C_{20}H_{12}O_7(HO)_2$ löst sich leicht in Alkohol und wird daraus durch Wasser die Substanz in krystallinischen Flocken abgeschieden. Seine alkoholische Lösung färbt sich mit wenig Eisenchlorid intensiv dunkelgrün. Es löst sich leicht in Kalilauge, nicht dagegen in Barytwasser. Sein Schmelzpunkt liegt gegen 270°; derselbe liess sich wegen beginnender Zersetzung nicht näher bestimmen.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dass die Coca und zwar ganz speciell die Javacoca vier gelbe Farbstoffe enthält, nämlich zwei Glucoside, das Cocacitrin und Cocaflavin und in sehr geringer Menge die aus denselben durch Schwefelsäure abspaltbaren gelben Körper. Nicht ausgeschlossen erscheint jedoch, dass die letzteren erst bei der Extraction der Cocablätter entstanden, etwa durch fermentartig wirkende Körper, welche bei der verhältnissmässig niedern Temperatur, bei welcher die Extraction stattfand, nicht völlig unwirksam gemacht wurden.

Was nun diese Glucoside selbst angeht, so halte ich es für wahrscheinlich, dass dieselben nicht directe Condensationsprodukte der betreffenden Zuckerarten und der fraglichen Farbkörper sind, sondern solche von Biosen und diesen Körpern, dass also bei der Spaltung dieser Glucoside auch gleichzeitig eine Spaltung oder Inversion dieser Biosen statthat. Darnach würde das Cocaflavin eine Verbindung von Cocaflavetin mit Lävulose, das Cocacitrin eine solche von Cocacetin mit einer noch unbekannten Zuckerart, die etwa Cocabiose genannt werden könnte, sein und daher der Verlauf der Spaltung dieser Körper durch Schwefelsäure folgender sein:

$$\underset{\text{Cocacitrin}}{C_{28}H_{32}O_{17}} + H_2O = \underset{\text{Cocabiose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{Cocacetin.}}{C_{16}H_{12}O_7}$$

$$\underset{\text{Cocabiose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Cocaose.}}{2C_6H_{12}O_6}$$

$$\underset{\text{Coaflavin}}{C_{34}H_{38}O_{19}} + H_2O = \underset{\text{Lävulose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{Cocaflavetin.}}{C_{22}H_{16}O_8}.$$

$$\underset{\text{Lävulose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Galatose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Die bei der Spaltung dieser Glucoside sich bildenden Biosen würden sogleich bei ihrer Entstehung in die betreffenden Hexosen zerfallen.

Nach diesen Darlegungen möchte ich kurz noch den von Eijkman aus Javacoca dargestellten gelben Körper berühren. Zur Vergleichung kamen das oben beschriebene Cocacitrin und das aus Quercitronrinde gewonnene Quercitrin. Dabei stellte sich heraus, dass bei ganz gleichen Bedingungen das Quercitrin aus wässrigen Lösungen in langgestreckten Blättchen krystallisirt, die beiderseits rechtwinklig abgestumpft sind, die Eijkman'sche Substanz dagegen in zarten Nadeln wie das Cocacitrin, und dass dieselbe auch in den übrigen Eigenschaften befriedigend mit dem Cocacitrin übereinstimmt. Das bezeichnete Eijkman'sche Quercitrin dürfte also nichts anderes als Cocacitrin sein. Dagegen dürfte die Substanz von Warden, wie oben schon angedeutet wurde, erhebliche Mengen Cocaflavin enthalten haben.

Hieran erlaube ich mir noch eine Ergänzung meiner in den Ann. Chem. 271, 180 ff. niedergelegten Mittheilung, zu welcher die vorstehende Mittheilung gewissermassen die Fortsetzung ist, anzubringen.

Cocamin.

Dieses Alkoloïd wurde von mir[1]) in einer der Trujillococa ähnlichen Coca aufgefunden und dasselbe später von Liebermann mit Isococamin gemengt als Isatropylcocain untersucht und beschrieben. Die von mir für das Alkoloïd, das sich später als ein Hydrat herausstellte, aufgestellte Formel $C_{17}H_{21}NO_4$, wurde von Liebermann[2]) rectificirt, indem derselbe für das wasserfreie Alkoloïd die Formel $C_{19}H_{23}NO_4$ ermittelte, zu welcher übrigens auch meine Resultate stimmten, die ich bei der weiteren Untersuchung dieses Gegenstandes erzielt hatte. Später habe ich diese Formel verdoppelt[3]), aber auf Grund von nach Beckmann's Erstarrungsverfahren aus-

[1]) Pharmaceut. Zeitg. 32, 497.
[2]) Ber. 21, 2346.
[3]) Pharm. Journ. Transact. [3] 1113.

geführten Molekulargewichtsbestimmungen dieselbe wieder halbirt [1]). Leider beruht diese Halbirung auf einer irrthümlichen Berechnung der betreffenden Werthe, worauf ich von anderer Seite gütigst aufmerksam gemacht wurde.

Das Cocamin wurde nämlich nicht wasserfrei angewandt, sondern als Hydrat; es lag daher eine additionelle Verbindung vor, die nicht aus einem Molekül, sondern aus 2 Mol. bestand, nämlich aus einem Molekül des Alkaloïds, das ich mit M' bezeichnen will, und einem Molekül Wasser (M''). Es war somit $M' + M'' = 2M$, somit $M = \frac{M' + M''}{2}$ und daher, wenn A den sich aus der Beobachtung ergebenden Werth bezeichnet, $M' = 2A - M''$. M'' ist bekanntlich 18,02, für A wurde 352 bezw. 348 und 321 gefunden und so ergiebt sich, wenn wir diese Werthe in die letztere Gleichung einsetzen, für das wasserfreie Cocamin 685,98 bezw. 677,88 und 623,98, während die Formel $C_{38}H_{46}N_2O_8$ 658,54 verlangt. Es wurde also vor 10 Jahren schon die Formel des Cocamins ganz richtig ermittelt und gleichzeitig dargethan, dass das Wasser, welches das lufttrockene Cocamin enthält, nicht mechanisch demselben anhaftet, wie Liebermann [2]) meint, sondern wirklich damit verbunden ist. Für die letztere Thatsache spricht übrigens auch der Umstand, dass wenn das Cocamin aus seiner verdünnten salzsauren Lösung gefällt wird, dasselbe auch als feines Pulver über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur noch 1 Mol. H_2O enthält, wie lange dasselbe auch über Schwefelsäure aufbewahrt werden mag.

Cocasäure.

Die bei der Spaltung des Cocamins erhaltene Säure habe ich Cocasäure [3]) genannt, da die von Liebermann dafür angewandte Bezeichnung γ-Isatropylsäure nicht annehmbar war. Liebermann [4]) hat letzteres ohne Zweifel auch später eingesehen, aber offenbar, weil der Name Cocasäure nicht von ihm, sondern von mir herrührt, dann den Namen Truxillsäure und

[1]) Ann. Chem. 271, 190.
[2]) Ann. Chem. 272, 240, Anmerkung.
[3]) Ber. 22, 665. [4]) Das. 22, 783.

zwar ganz speciell den Namen α-Truxillsäure dafür eingeführt. Es soll dies andeuten, dass diese Säure etwas charakteristisches für die Truxillococa sei. Allein dies ist nicht der Fall, vielmehr tritt die Cocasäure bei allen Arten von Cocablättern, sofern sie nur Alkaloïde enthalten, und zwar bald mehr, bald weniger- auf und ist daher für die Cocablätter überhaupt charakteristisch, keineswegs für eine Art derselben. Da zudem der Name Cocasäure älter ist als die Bezeichnung Truxillsäure, so behalte ich diese erstere Bezeichnung bei.

Den Schmelzpunkt der Cocasäure fand ich zu 266°—267°, während ihn Liebermann zu 274° angiebt. Diese Differenz benutzt dieser Chemiker[1]), um die Qualität der von mir untersuchten Säure zu verdächtigen, indem er anführt, dass seine Angabe sich auf reine Säure beziehe. In Wirklichkeit war meine Säure ebenfalls absolut rein und ist diese Differenz nur durch die Art der Schmelzpunktsbestimmung bedingt, indem die Cocasäure im Roth'schen Apparat, den ich zu derartigen Bestimmungen seit etwa zwei Decennien verwende, bei 266°—267° schmilzt, im Schwefelsäurebad dagegen bei 274°.

β-Isococasäure.

Ich hatte a. a. O. eine weitere Untersuchung über diese Säure (sowie über β-Cocasäure) in Aussicht gestellt, bin aber daran leider bis heute verhindert worden. Nur das Eine möchte ich jetzt anführen.

Wird nämlich die β-Isococasäure in heissem Benzol gelöst, so krystallisiren beim Erkalten prächtige farblose Blättchen, welche eine Verbindung von β-Isococasäure mit Benzol sind. Das Benzol entweicht beim Erhitzen der Krystalle auf 120°.

0,2935 Grm. gaben bei 120° 0,0605 Grm. Benzol.

	Berechnet für $C_{19}H_{19}O_4 + C_6H_6$:	Gefunden:
C_6H_6	20,59	20,61 %.

Bei der Cocasäure, Isococasäure, β-Cocasäure und Protococasäure konnte ein derartiges Verhalten zu Benzol nicht bemerkt werden.

---

[1]) Ann. Chem. 272, 242.

Protococasäure (Homococasäure) und Protoisococasäure (Homoisococasäure.)

Mit dem Namen Homococasäure und Homoisococasäure bezeichnete ich vor 10 Jahren zwei Säuren, welche in kleiner Menge bei der Spaltung des aus südamerikanischen Cocablättern erhältlichen sogenannten „amorphen Alkaloïds“ gewonnen wurden. Es gelang mir auch, die Alkaloïde, welche diese Säuren liefern, in einer basischen Fraction zu concentriren. Leider haben sich in der ersten Mittheilung über diesen Gegenstand[1]) mehrere Fehler eingeschlichen, die bei der letzten Revision[2]), die ich mir vorbehielt, bedauerlicherweise übersehen wurden.

Wären nun diese Säuren wirklich homolog zu Cocasäure bezw. Isococasäure, so würde ihnen nicht die Formel $C_{20}H_{18}O_4$ zukommen, sondern $C_{20}H_{20}O_4$, wie auch in Pharm. J. Trans. (3) **21**, 1131 bei Berechnung der Werthe für die Mischung der betreffenden Alkaloïde in Ansatz gebracht wurde.

Die weitere Verfolgung dieses Gegenstandes ergab indess, dass die „Homococasäure“, deren Werthe schon anfänglich weit besser zu $C_{18}H_{16}O_4$ (oder $C_9H_8O_2$) als zu $C_{20}H_{20}O_4$ stimmten, nach $C_9H_8O_2$ zusammengesetzt und also isomer zu Zimmtsäure und Allozimmtsäure war, demnach keineswegs nach $C_{18}H_{16}O_4$ zusammengesetzt, welche Formel der Cocasäure zukommt. Ohne Zweifel stehen beide Säuren, die Cocasäure und „Homococasäure“ in naher Beziehung zu einander und ist die erstere wohl einfach ein Polymeres der letzteren Säure.

Was dann die „Homoisococasäure“ betrifft, so stimmten schon die Werthe, welche bei der ersten Analyse derselben erhalten wurden, befriedigend zur Formel $C_9H_8O_2$; leider reichte das bis jetzt gewonnene Material nicht aus, um diese Untersuchung weiter zu führen. Indess mag beigefügt werden, dass ich an einer kleinen Menge Säure, welche ich von früherer Untersuchung noch hatte, nachträglich ermitteln konnte, dass dieselbe absolut rein war. Das Gleiche konnte an der ersteren

---

[1]) Pharm. Journ. Transactions [3] **21**, 1129.

[2]) Bei der fraglichen Revision, welche ich gelegentlich meines Besuches in London vornehmen konnte, war eine Vergleichung des Satzes mit dem Manuscript, weil dasselbe nicht vorlag, nicht möglich, geschweige denn eine solche mit den betreffenden Originalaufzeichnungen.

Säure, der ‚Homococasäure' dargethan werden. Es ist daher die Vermuthung Liebermann's[1]), nach welcher in diesen Säuren Gemenge vorliegen sollen, unzutreffend. Dagegen hat Liebermann mit Recht daran Anstoss genommen, dass ich in einer späteren Mittheilung[2]) die Bezeichnung „Homococasäure" bezw. „Homoisococasäure" beibehielt.

Ich benutze deshalb die jetzige Gelegenheit, diese Bezeichnuugen in Protococasäure bezw. Protoisococasäure abzuändern. Dabei gehe ich von der Voraussetzung aus, dass die Pflanze das Molekül ihrer Bestandtheile aufbaut, dass also in unserem Falle der Bildung des Cocasäure- und Isococasäurerestes die Bildung des Protococasäurerestes bezw. des Protoisococasäurerestes vorausgeht. Ich möchte hier nur daran erinnern, dass die Ceylon- und Javacocablätter, welche sehr reich an Cinnamylcocaïn sind, zu welchem also die Protococamine isomer sein würden, sehr arm an Cocamin und Isococamin sind, dass dagegen in den südamerikanischen Cocablättern das Cinnamylcocaïn ganz bedeutend zurücktritt, wofür dann die Protococamine Platz nehmen.[3])

Feuerbach, 10. August 1902.

---

[1]) Ann. Chem. 271, 194, 200.

[2]) Ann. Chem. 272, 241, Anmerkung.

[3]) Unlängst zeigte Riiber (Ber. 35, 2908), dass die Cocasäure (α-Truxillsäure) durch Belichtung der Zimmtsäure entstehen kann, und meint nun derselbe, dass die „Cocasäure in den Cocablättern" in derselben Weise entstehe. Indess wird daran zu erinnern sein, dass die Cocablätter weder Cocasäure noch Zimmtsäure enthalten, sondern Derivate derselben, nämlich Cinnamylcocaïn und Cocamin. Nun aber ist in der Coca von Ceylon viel Cinnamylcocaïn und nur wenig Cocamin enthalten, während bei einigen südamerikanischen Cocasorten der umgekehrte Fall stattfindet. Diese bedeutende Verschiedenheit lässt doch wohl erkennen, dass zur Erzeugung dieser Substanzen in der Pflanze andere Ursachen vorhanden sein müssen, als die Belichtung, weil letztere bei diesen Cocasorten so ziemlich dieselbe sein dürfte.

Ueber eine Klasse von Doppelsalzen;

von

Daniel Strömholm.

Einleitung.

Im Folgenden werde ich eine Gruppe Quecksilberhaloïddoppelsalze von ziemlich ungewöhnlichen Typen beschreiben; um ihre Beziehungen zu anderen Körperklassen hervorzutreten lassen, will ich sie nur mit anderen Haloïddoppelsalzen vergleichen, und unter diesen mit solchen Combinationen zweier Haloïdsalze, in denen das positive Radical des einen Salzes viel basischer als dasjenige des anderen ist. Bei der Eintheilung der grossen Menge solcher Körper in kleinere Gruppen ist hier nur ein rein formeller Gesichtspunkt angemessen; sie zerfallen dann, von der grösseren oder kleineren Geneigtheit zur Dissociation völlig abgesehen, in zwei Abtheilungen; in der einen ist das Verhältniss der Zahl Moleküle des negativeren Salzes zu der Zahl Halogenatomen in dem positiveren am höchsten 1:1, in der anderen ist dieses Verhältniss höher. Wenn wir z. B. die Alkali-Quecksilberchloriddoppelsalze betrachten, gehören $RCl + HgCl_2$ und alle an Alkali reicheren Typen zur ersten, alle an Quecksilberchlorid reicheren zur zweiten Gruppe. Die Verbindungen der ersten Gruppe, die bei weitem besser bekannt sind, können wohl zur Zeit nur in derselben Weise wie gewöhnliche Salze aufgefasst werden, indem der ganze negativere Component mit sämmtlichen Halogenatomen eine negative, mit dem negativen Ion eines Sauerstoffsalzes völlig vergleichbare Gruppe bilden.

In derselben Weise kann man nicht ohne weiteres die Doppelsalze der zweiten Gruppe auffassen, welche übrigens so wenig studirt waren, dass eine Untersuchung auch in rein präparativer Hinsicht nöthig war. Im allgemeinen sind nun hierher gehörende Doppelsalze ziemlich untergeordnet; die meisten Combinationen zweier Salze geben entweder gar keine solche Verbindungen oder auch nur wenige und von wenig interes-

santen Typen, aus deren Studium kaum einige wichtige Resultate zu erwarten sind; aber es giebt eine sehr hervortretende Ausnahme und zwar bei dem Quecksilberchlorid (und auch bei dem Quecksilberbromid), welches hierher gehörende Verbindungen von sehr variirenden, vor allem sehr quecksilberchloridreichen Typen giebt. — Die vorliegende Untersuchung wird sich nun mit Doppelsalze von quecksilberchloridreichen Typen beschäftigen bis zu den Salzen $R^{I}Cl + HgCl_2$ ($R^{II}Cl_2 + 2\,HgCl_2$), welche wohl nicht zu diesem Körpergebiet gehören, aber doch berücksichtigt werden, um eine gute untere Begrenzung des Untersuchungsgebietes zu bekommen. Der Kürze wegen nenne ich im Folgenden von zwei in diesem Gebiete befindlichen Doppelsalzen derselben Base das an Quecksilberchlorid reichere „höheres", das an Quecksilberchlorid ärmere „niederes". Um die wahren Grenzen des Gebietes hervorzuheben, nenne ich im allgemeinen die hierher gehörenden Verbindungen Doppelsalze (doch nicht immer in längeren Zusammensetzungen, z. B. nur Grenztypensalz anstatt Grenztypendoppelsalz), während dass die Verbindungen $RCl + HgCl_2$ und alkalireichere Chlorosalze nach Werner's Nomenclatur oder nur Salze genannt werden.

Der Umstand, welcher zuerst bewirkte, dass ich einige Resultate von einer Untersuchung dieses Gebietes erwartete, war die bei einer zu anderen Zwecken vorgenommenen Untersuchung der Sulfine gemachte Beobachtung, dass die Chloride einer grossen Menge analoger Basen sich mit Quecksilberchlorid zu Doppelsalzen eines sehr hohen, wenigstens für die untersuchten Sulfine gleichen, nicht überschreitbaren Typus, des „Grenztypus", vereinigen können; ähnliches könnte man übrigens auch aus einigen älteren, von Topsöe[1]) publicirten Daten vermuthen. — Der Untersuchung dieser Grenztypensalze ist nun ein sehr bedeutender Theil meiner Untersuchung gewidmet und wichtige Ziele sind die folgenden gewesen: die Darstellung von Grenztypensalzen von möglichst vielen Basen, besonders solchen, welche zu einander in einer leicht durchsichtigen Relation: Homologie, Isomerie u. s. w. stehen; wo ein Grenztypensalz nicht zu haben war, sollte untersucht werden, ob dieses Verhalten in Beziehung zu der Constitution der

[1]) Oversigt over K. Danske Videnskabs-Selskabets Forhandlinger 1882.

Base gebracht werden könnte (dieses hat sich im Folgenden in die allgemeinere Untersuchung über die Relationen zwischen Tension der Doppelsalze (siehe unten) und Constitution der Base einreihen lassen); weiter sollte festgestellt werden, ob der Grenztypus immer derselbe sei, und, wenn er variiren kann, ob seine Form in Beziehung mit einer Eigenschaft der Base, wie Zusammensetzung oder Werthigheit, gebracht werden könne. Für den Hauptzweck der Untersuchung noch wichtiger war es jedoch, die typische Gestalt der Verbindungsreihen festzustellen; denn wenn bei einer grossen Menge von Basen alle Doppelsalze, welche in diesem Gebiete liegen, dargestellt wurden, so war es zu hoffen, dass man einige für alle diese Verbindungsreihen gemeinschaftliche Züge auffinden könnte, was, wie ich glaubte, in manchen Beziehungen von grosser Bedeutung für die Auffassung dieser Körper sein könnte.

Um alle hierher gehörenden Doppelsalze aufzufinden, kann man verschiedene Methoden einschlagen. Die Darstellung der Doppelsalze in Wasserlösung habe ich nur als untergeordnetes Hülfsmittel verwendet, weil eine systematische Untersuchung nach dieser Methode sehr mühselig und dennoch nicht sicherer als die unten beschriebene sein würde. Als ich gefunden, wie leicht die Grenztypensalze in den meisten Fällen rein darzustellen sind, bin ich bei der systematischen Untersuchung von ihnen ausgegangen, indem ich folgenden Umstand benutzt habe. Wenn man ein Quecksilberchloriddoppelsalz eines hohen Typus mit einer Flüssigkeit schüttelt, welche Quecksilberchlorid aber kein Doppelsalz löst, so geht jenes in die Lösung und ein Doppelsalz eines niederen Typus scheidet sich auf dem Boden aus; für jede ähnliche Combination eines höheren und eines niederen Doppelsalzes nimmt nun (bei ungeänderter Temperatur) die entstandene Lösung eine constante Concentration an, welche ich einfach die Tension des höheren Doppelsalzes gegen die Flüssigkeit nenne, weil in der Regel nur ein gewisses niederes Doppelsalz sich ausscheidet. Auf Zusatz von immer weiteren Quantitäten des Lösungsmittels hält sich diese Tension constant, bis die ganze Menge in das niedere auf dem Boden ausgeschiedene Doppelsalz übergegangen ist. So geht es fort, bis die ganze Masse in ein Salz $RCl+HgCl_2$ ($R^{II}Cl_2+2HgCl_2$) übergegangen ist; ähnliche Salze haben in der Regel eine

Tension, welche praktisch Null ist, worin also auch ein praktischer Grund vorliegt, das Untersuchungsgebiet zu begrenzen. Man kann so die Zersetzung der Grenztypensalze bequem und sicher verfolgen, wiewohl in einigen Fällen beobachtet ist, dass Doppelsalze sich so langsam ausscheiden, dass man, wenn die Beobachtung nicht genügend lange ausgedehnt wird, sie übersehen kann. — Ich habe auch versucht, die Tensionen einer grossen Menge Grenztypensalze zu bestimmen, um mögliche Relationen zu anderen Eigenschaften — wie Constitution der Base, Molekularvolum und Schmelzpunkt — aufzufinden.

Es werden im Folgenden ähnliche Quecksilberchloriddoppelsalze hauptsächlich von einwerthigen aber auch von einigen zweiwerthen Basen besprochen. Es giebt nur wenige einwerthige unorganische Basen, welche Quecksiberchloriddoppelsalze sehr hoher Typen geben; neben den Doppelsalzen von Cäsium und Ammonium werden diejenige einer grossen Menge Sulfinbasen und einer Reihe methyl-, äthyl- (und phenyl-) substituirter Ammoniumbasen besprochen. — Theile der Untersuchung sind früher publicirt worden.[1])

Darstellung der Quecksilberchloriddoppelsalze.

Wie oben gesagt, geben die Chloride starker Basen im allgemeinen neben niederen Doppelsalzen auch solche von einem sehr hohen Typus, ein „Grenztypensalz", und aus oben dargelegten Gründen war es vom grössten Gewicht, eben die höchsten Doppelsalze im Zustande der Reinheit darzustellen. — Aus folgenden Ueberlegungen geht hervor, unter welchen Umständen dieses am sichersten geschieht. Ich werde später zeigen, dass die höheren Doppelsalzen in der Wasserlösung sehr weitgehend dissociirt sind, in der Lösung kommen sicherlich gleichzeitig mehrere höhere wie niedere Doppelsalze neben freiem Quecksilberchlorid vor. Um aus einem solchen flüssigen Gemisch eine homogene feste Verbindung zu erhalten, muss eben diese Verbindung, aber daneben keine zweite, in solcher

[1]) Ofversigt af K. Vetensk. Akad. Förhandl. 1896, 447; Ber. 31, 2283; D. Strömholm, Om Sulfin- och Tetinföreningar. Doctorabhandlung. Upsala 1899.

Concentration in der Lösung befindlich sein, dass ihre Löslichkeitsgrenze bei einer mässigen Aenderung der Bedingungen beträchtlich überschritten wird. Wenn die Löslichkeitsverhältnisse des Grenztypensalzes im Vergleich mit denjenigen niederer Doppelsalze oder des freien Quecksilberchlorids nicht zu ungünstig sind, so wählt man die Bedingungen für die Bildung des Grenztypensalzes am besten so, dass die Lösung, aus welcher es ausfällt, einen Ueberschuss an Quecksilberchlorid enthält, ohne dass man das Mitausfallen freien Sublimats zu fürchten hat; daneben soll, weil höhere Temperaturen für die Bildung der höchsten Doppelsalze ungünstig sind, die Temperatur der Lösung nicht allzu hoch sein, was um so wichtiger ist, je leichter das Doppelsalz dissociirt. Die folgende Methode wird im Weiteren als die gewöhnliche Darstellungsmethode der Grenztypensalze bezeichnet werden und ist in allen Fällen benutzt, wo nichts besonderes hierüber gesagt wird. Schon ziemlich reines Grenztypensalz (z. B. aus theoretischer Wasserlösung erhalten) oder auch entsprechende Mengen von den Componenten (zu Folge der gewöhnlichen Constanz des Grenztypus $6\,HgCl_2$ auf $1\,RCl$) bezw. von einem niederen Doppelsalze und Quecksilberchlorid wurden durch Erwärmen vollständig in einer bei Zimmertemperatur gesättigten Sublimatlösung gelöst, die Lösung durch ein erwärmtes Faltenfiltrum in eine nicht zu grosse Menge einer bei Zimmertemperatur gesättigten Sublimatlösung, welche während der Operation umgerührt und, wenn nothwendig, abgekühlt wurde, filtrirt. Der Niederschlag wurde alsbald auf ein Filter genommen, abgesogen und so schnell und vollständig wie möglich ausgepresst. Fürchtet man aus irgend einem Grunde, dass freies Sublimat mit ausgefallen sei, so kann dieses dadurch entfernt werden, dass die Substanz mit einer Auflösung von Quecksilberchlorid in Aether geschüttelt wird, welche nicht gesättigt, aber so stark ist, dass aus dem Doppelsalz kein Quecksilberchlorid abgegegeben werden kann. Man bekommt in dieser Weise in der Regel reine Grenztypensalze, welche bei den untersuchten organischen Basen im Allgemeinen Analysenwerthe gegeben haben, welche auf eine bestimmte Formel ($RCl + 6\,HgCl_2$) wohl stimmen. Wenn aber ein niederes Doppelsalz sehr schwer löslich ist, so ist es oft schwierig, sein Mitausfallen

völlig vermeiden, und dies um so mehr, wenn das Dissociationsbestreben (also auch die Tension) des Grenztypensalzes hoch ist, besonders bei einigermaassen hohen Temperaturen. In der That haben nun drei Sulfine (Methyl-äthyl-n-butyl-, Methyl-äthyl-amyl- und Methyl-äthyl-hexyl-Sulfin) höchste Doppelsalze gegeben, deren Quecksilbergehalte wohl über den für $RCl + 5HgCl_2$, aber unter den für $RCl + 6HgCl_2$ berechneten lagen. Alle diese drei Grenzsalze haben nun ziemlich hohe Tensionen, daneben gab sich das Mitausfallen der ziemlich leicht schmelzbaren niederen Doppelsalze bei der Darstellung der Grenztypensalze durch eine ölige Trübung kund. Die Formel aller drei Grenztypensalze muss von höherem Typus als $RCl + 5HgCl_2$ sein; ich habe sie alle in Analogie mit den Grenztypensalzen der analogen Basen $RCl + 6HgCl_2$ geschrieben. —

Bei den von mir untersuchten zweiwerthigen organischen Basen hat sich gezeigt, dass die nach dieser Methode erhaltenen Niederschläge, deren Analyse nur zufälliger Weise auf eine bestimmte Formel stimmte, nicht die quecksilberchloridreichsten darstellbaren Verbindungen waren; wenn man den Quecksilberchloridgehalt der Lösungen ansteigen lässt, bekommt man Niederschläge mit einem grösseren Quecksilberchloridgehalte, nachdem man, wenn nöthig, freies Sublimat durch Schütteln mit Aether, welcher so viel Sublimat schon enthielt, dass kein Doppelsalz zersetzt werden konnte, beseitigt. Es gelang jedoch in diesen Fällen nicht, die reinen Grenzsalze zu erreichen; die Sache muss darauf beruhen, dass die niederen Doppelsalze im Verhältniss zu den Grenzsalzen sehr schwerlöslich waren, so dass die Bedingungen für die Reindarstellung letzterer nicht realisirbar waren. — Wenn man nach der beschriebenen gewöhnlichen Methode ein reines Doppelsalz von niedrigem Typus bekommt (nachdem eventuell freies Quecksilberchlorid weggenommen ist), hat man Ursache anzunehmen, dass kein Grenztypensalz der Base bei der Versuchstemperatur existiren kann, besonders, wenn man nach der gesetzmässigen Abhängigkeit der Tensionen von der Constitution der Basen eine sehr hohe Tension erwarten kann. — Wenn man endlich nach der gewöhnlichen Methode nur freies Sublimat bekommt, so ist das Grenzsalz, wenn existenzfähig,

relativ leichtlöslich und man muss eine specielle Methode auffinden, welche einem solchen hohen Doppelsalz Anlass zum Auskrystallisiren aus einer Mutterlauge giebt, welche einen grossen Ueberschuss eines der Componente enthält, ohne dass dennoch eine andere Verbindung auskrystallisiren kann. So ist bei der Darstellung des Ammoniumsalzes ein Ueberschuss an Sublimat dadurch ermöglicht, dass als Lösungsmittel concentrirte Salzsäure, worin Sublimat sehr leichtlöslich ist, benutzt wird; das Calciumsalz krystallisirt aus einer Mutterlauge, welche eine gesättigte Lösung des nächst niederen, sehr zerfliesslichen Doppelsalzes darstellt.

Für die Darstellung von niederen Doppelsalzen aus Wasserlösungen gelten ähnliche Betrachtungen, aber weil diese Doppelsalze nicht bei den Enden der Verbindungsreihen liegen, können keine allgemein gültige Regeln aufgestellt werden, sondern die Bedingungen müssen für jedes einzelne Doppelsalz experimentell aufgefunden werden. Sehr oft wird man Doppelsalze $RCl + 2\,HgCl_2$ aus theoretischen Lösungen bekommen, sie können also auch umkrystallisirt werden, aber zuweilen hat sich bei letzterer Operation ein wenig des Grenztypensalzes beigemischt, wenn man zu wenig Wasser benutzt hat, was darauf beruht, dass beim Erkalten dieser concentrirten Lösung auch die Löslichkeitsgrenze des natürlich immer zum kleinen Theil anwesenden Grenztypensalzes überschritten wird. — Auch die Salze $RCl + HgCl_2$ spalten in der Lösung freies Quecksilberchlorid ab, überdies sind diese Salze im Allgemeinen viel leichter löslich wie höhere Doppelsalze, sodass aus ihren Lösungen sehr oft nur höhere Doppelsalze auskrystallisiren. Ich habe im Allgemeinen die Doppelsalze dieses Typus durch Ausschütteln höherer Doppelsalze mit Aether dargestellt.

Analysen. Ich habe im Allgemeinen nur das Quecksilber (als HgS) bestimmt. Bei niederen Doppelsalzen liegen die für verschiedene Formeln berechneten Quecksilbergehalte sehr auseinander, aber gerade bei den höchsten, wichtigsten Doppelsalzen sind die Unterschiede kleiner, weil bei steigenden Gehalten an Quecksilberchlorid die Quecksilbergehalte sich ja asymptotisch demjenigen des freien Quecksilberchlorids nähern. Von einer Unsicherheit der Formeln kann jedoch nicht die

Rede sein; sogar bei dem Sulfin von kleinstem Molekulargewicht, dem Trimethylsulfin, sind die Verhältnisse noch günstig, indem sich für $(CH_3)_3SCl + 5HgCl_2$ 68,15% Hg, für $(CH_3)_3SCl + 6HgCl_2$ 69,04% Hg und für $(CH_3)_3SCl + 7HgCl_2$ 69,68% Hg berechnen. Die Analysen stimmen im Allgemeinen sehr gut und ohnedies wird eine sehr gute Controlle der Quecksilbergehalte durch die Bestimmung der Menge Quecksilberchlorid erhalten, welche das Grenztypensalz an Aether abgiebt, um in das nächst niedere Doppelsalz überzugehen. Es ist als nützlich erkannt worden, in einzelnen Fällen die Formeln durch eine Chlorbestimmung zu controlliren, welche nach vorherigem Glühen des Doppelsalzes mit Aetzkalk behufs Wegschaffung der unbequem grossen Menge Quecksilber ausgeführt ist. Dagegen sind keine Bestimmungen von Kohlenstoff und Wasserstoff und ebensowenig von Schwefel ausgeführt worden, weil theils jene bei dem grossen Gehalt an Quecksilberchlorid nicht leicht auszuführen sind, theils die für verschiedene denkbare Grenztypen berechneten Procentzahlen nicht sehr auseinander liegen; es berechnen sich für $(CH_3)_3SCl + 5HgCl_2$ 2,45% C, 0,61% H und 2,23% S; für $(CH_3)_3SCl + 6HgCl_2$ 2,07% C, 0,52% H und 1,84% S. In einigen Fällen ist der Gehalt an RCl durch Eindunsten des Filtrates von HgS, Zusatz von Platinchlorid, Auswaschen durch Alkohol als Chlorplatinat bestimmt.

Das Verhalten der Doppelsalze gegen Aether.

Wenn ein Doppelsalz von einem höheren Typus als $RCl + HgCl_2$ mit einer Flüssigkeit geschüttelt wird, worin Quecksilberchlorid, aber nicht die Doppelsalze löslich sind, so giebt es, wie gesagt, Quecksilberchlorid an das Lösungsmittel ab; dieses ist bei meinen Versuchen immer Aether gewesen. Bei den Versuchen mit allen Doppelsalzen derselben Base sind identische Versuchsbedingungen eingehalten, sonst wirken sowohl ein Gehalt von Wasser oder Alkohol im Aether wie auch die Temperaturverhältnisse ein, wie weiter unten ausführlich gezeigt wird; die während eines Versuches stattfindenden Schwankungen der Zimmertemperatur von höchsten $^1/_2{}^0$ haben keinen nennenswerthen Einfluss. Unter solchen Verhältnissen wurden nun die Doppelsalze mit Aether in wohl verschlossenen Kölbchen geschüttelt, dann mit einer Pipette

Pröbchen (immer 5 Ccm.) abgehoben, welche in kleinen Bechergläsern auf sehr gelinde erhitztem Wasserbade verdunstet wurden; wenn erforderlich, wurde das Becherglas gelinde geschüttelt, um dem Verspritzen vorzubeugen. Ein bestimmbarer Verlust an Quecksilberchlorid durch Verdunsten tritt, wie ein besonderer Versuch zeigte, nicht ein. Dass der Aether nur reines Quecksilberchlorid löst, zeigte die Analyse des aus dem Doppelsalze $(CH_3)_3SCl + 6HgCl_2$ gelösten Productes, welche 73,70% Hg gab, anstatt berechnet für $HgCl_2$ 73,80%. Nach dem Schütteln während einer gewissen, gewöhnlich nicht sehr bedeutenden Zeit (im Allgemeinen $^1/_2$ — 2 Stunden lang) hat die Concentration des Quecksilberchlorids in der Aetherlösung im Allgemeinen den Gleichgewichtzustand bis auf wenige Procente erreicht. Wenn man nun immer mehr Aether zusetzt, hält sich die Concentration des Quecksilberchlorids (beinahe) constant, dann sinkt sie eine Zeit lang der Verdünnung proportional (während dieser Zeit wird also kein Quecksiberchlorid an die Lösung abgegeben) bis eine gewisse niedere Concentration erreicht ist, welche einem bestimmten niederen Doppelsalz entspricht, dann hält sich diese Concentration auf weiteren Aetherzusatz eine Zeit lang constant u. s. w. Es muss jedoch bemerkt werden, dass gegen das Ende eines solchen Stadiums die in den Tabellen verzeichneten Tensionen oft sinken, was, wie unten gezeigt wird, darauf beruht, dass gegen das Ende der Stadien die zur Erreichung des Gleichgewichts nöthige Dauer des Schüttelns oft beträchtlich grösser als sonst ist. — Die Verhältnisse sind also denen bei der Dissociation eines krystallwasserhaltigen Salzes analog; der constanten Dissociationstension des Wassers entspricht die constante Quecksilberchloridconcentration. In der That ist anzunehmen, dass die Quecksilberchloriddoppelsalze in der Luft Quecksilberchlorid zum bestimmten, wiewohl noch bei Raumtemperatur kaum messbaren Gasdrucke abgeben, welche Quecksilberchloridtension durch dieselbe Ursache, wie die Löslichkeit des Quecksilberchlorids in Aether, bedingt wird, nämlich eine Tendenz des Quecksilberchlorids, sich in dem Raume zu verbreiten. Gasdrucke und Concentrationen der Lösungen mussten nach Dalton-Henry's Gesetz bei den verschiedenen Doppelsalzen völlig proportional sein, wenn der

Molekularzustand bei dem Gas und in der Lösung derselbe ist; aber auch sonst mussten, wenn die Doppelsalze nach den Grössen dieser zwei Werthe geordnet werden, in den zwei so geformten Reihen die verschiedenen Doppelsalze sich in derselben Ordnung folgen. Ich nenne daher im Folgenden die Menge Quecksilberchlorid, welche in 5 Ccm. über dem Doppelsalze gesättigter Aetherlösung enthalten ist, die Tension des Doppelsalzes gegen den Aether.

Durch dieses Verhalten der Doppelsalze gegen Aether wird es nun möglich, den Verlauf ihrer Zersetzung näher zu verfolgen. Zwei Methoden sind angewendet worden. Theils wurde eine gewogene Menge des Doppelsalzes mit einer gemessenen Menge Aether geschüttelt; als die in 5 Ccm. Aether gelöste Menge Quecksilberchlorid bestimmt und genügend constant gefunden worden, wurde der Aether abgezogen und frischer zugesetzt u. s. w. Bei den wenigen nach dieser Methode ausgeführten Versuchen werden zwei Zahlen angeführt: die constante Concentration nach jedem neuen Aetherzusatz und die Totalmenge des vom festen Salz zur Lösung übergegangenen Quecksilberchlorids, z. B. $(C_2H_5)_3SCl + 6HgCl_2$ 4 Grm. 1 Mol. $HgCl_2 = 15{,}2\,\% = 0{,}608$ Grm.

Concentration	Totalmenge $HgCl_2$
0,0559	0,2236
0,0557	0,4464
0,0556	1,0580
0,0572	1,6760
(0,0520)	2,2480
0,0054*	2,4708
0,0051	—.

Bei der mit * angemerkten Zahl hat, wie man sieht, eine neue Stufe begonnen, früher ist alles mit derselben Concentration abgegeben, nur der eingeklammerte Werth ist niedriger, weil schon fast alles zur Stufe gehörende Sublimat abgegeben ist. Das Grenztypensalz geht also mit constanter Tension in $RCl + 2HgCl_2$ über (ber. für 4 Mol. $HgCl_2$ 2,432 Grm.)

Häufiger verfuhr ich derart, dass von dem über dem Doppelsalze gesättigten Aether nicht alles, sondern nur eine abgemessene Menge abgehoben und dann reiner Aether zugesetzt wurde; oftmals, wenn nur wenig des Doppelsalzes vorlag oder wenn vermuthet wurde, dass es eine hohe Tension

besässe, wurde anfangs eine kleine, abgemessene Menge einer ziemlich starken Quecksilberchloridlösung zugesetzt. Bei den nach dieser Methode ausgeführten Versuchen wurden drei Zahlen bestimmt: 1) die nach jedem Aetherzusatz gefundene constante Concentration; die zufälligen Werthe, welche bekommen wurden, als die ganze zu einer Stufe gehörende Menge Quecksilberchlorid schon abgegeben war, sind eingeklammert; 2) die Menge Quecksilberchlorid, die als von jedem neu zugesetzten 5 Ccm. Aether aufgenommen angesehen werden darf; wenn z. B. 20 Ccm. die Concentration (in 5 Ccm.) 0,0731 haben, dann 20 Ccm. frischer Aether zugesetzt werden und dann die Concentration 0,0707 ist, so ist die im Kölbchen anwesende Menge gelösten Quecksilberchlorids $8 \times 0{,}0707 = 0{,}5656$ Grm.; wenn man davon die vor dem neuen Aetherzusatz vorhandene Menge $4 \times 0{,}0731 = 0{,}2924$ Grm. abzieht, so giebt der Rest 0,2732 durch 4 dividirt die Menge 0,0683 Grm., die als von je 5 Ccm. neuzugesetztem Aether aufgenommen angesehen werden darf. Die Zahl wird angeführt, um anzuzeigen, wann das Ende eines Stadiums erreicht ist und also die Concentration (annähernd) proportional der Verdünnung sinkt, weil sie dann (annähernd) Null wird. Es wird noch angegeben 3) die Totalmenge des in Lösung gegangenen Quecksilberchlorids. Dagegen führe ich nicht die bei jedem Versuche weggenommenen und zugesetzten Mengen Aether an, weil die Anführung dieser für das Verstehen der Resultate nicht nothwendigen Zahlen die Tabellen sehr compliciren würde.

Z. B. $(CH_3)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\right)_2 SCl + 6\,HgCl_2$ (hielt 66,56 % anstatt 66,89 % Hg, und gab daher etwas zu wenig $HgCl_2$ ab). $1^1/_2$ Grm. 1 Mol. $HgCl_2$ = 15,1 % = 0,2265 Grm.

Concentration	Von neuem Aether gelöst	Totalmenge $HgCl_2$
0,0899	—	0,1600
0,0382	0,0377	0,5040
0,0380	0,0379	0,7320
0,0362	0,0356	0,9456
(0,0316)	0,0252	1,0802
(0,0142)	0,0011	1,0848.

Berechnet für 4 Mol. $HgCl_2$ 0,9060 Grm., für 5 Mol. 1,1325 Grm. $HgCl_2$. Das Grenztypensalz ging also mit constanter Tension in das Salz RCl + $HgCl_2$ direct über.

Ueber die Tensionen der Quecksilberchloriddoppelsalze.

Bei dem soeben über das Verhalten der Quecksilberchloriddoppelsalze zu Aether Gesagten ist nur die rein präparative Seite der Sache hervorgehoben, die Verwendbarkeit der Reaction zur Reindarstellung einer möglichst grossen Zahl Doppelsalze. Aber auch aus theoretischem Gesichtspunkte ist mit der Tension der Doppelsalze manche Fragen von Bedeutung verknüpft. Wenn ein Doppelsalz von hohem Typus in einer Phase mehrere Moleküle Quecksilberchlorid abspaltet, ist dann die Tension wirklich immer völlig constant oder wird nicht vielleicht jedes neue Molekül mit einer etwas, wiewohl wenig niedrigeren Tension wie das vorangehende abgespalten? Eine hinlänglich exacte Antwort wird schon durch mehrere der mitgetheilten Tabellen über den Abbau der Grenztypensalze gegeben; es sind exactere Zahlen nur für die letzten in jedem Stadium abgegebenen Mengen Quecksilberchlorid erforderlich. Bei einem Versuche wurden $1^1/_2$ Grm. $(CH_3)(C_2H_5)_2SCl + 6\,HgCl_2$ (geht in $RCl + 2\,HgCl_2$ über) angewandt; 1 Mol. $HgCl_2$ = 0,225 Grm., 4 Mol. = 0,900 Grm. Das Gleichgewicht wurde sowohl von unten wie von oben erreicht, indem das Doppelsalz mit 25 Ccm. reinem Aether in einer Flasche mit wohl eingeschliffenem Stöpsel rotirte bis die Tension nicht mehr stieg (etwa 4 Stunden lang), sie war dann 0,283; dann wurden einige Cubikcentimeter einer etwas stärkeren Quecksilberlösung zugesetzt und dann wurde noch einige Stunden geschüttelt; die Gleichgewichtsconcentration war auch dann 0,283. Nachdem nun das Grenztypensalz durch Zusatz neuer Mengen Aether beinahe völlig zersetzt war, wurde das Gleichgewicht von unten aufgesucht; nach 24 Stunden 0,0269, nach weiteren 24 Stunden 0,0277 (Totalmenge zur Lösung abgegebenes $HgCl_2$ 0,854 Grm.), so durch Zusatz stärkerer Lösung von oben nach 24 Stunden 0,0283 (Totalmenge $HgCl_2$ 0,813 Grm.). Die letzten Mengen werden viel langsamer wie die übrigen abgegeben, aber die Tension ist als constant anzusehen. Der Aether hatte während des langen Schüttelns fast kein Wasser aufgenommen. — In derselben Weise wurde $(CH_3)_4NCl + 6\,HgCl_2$ behandelt, welches bei gewöhnlichen Ausschüttelungsversuchen

5 Mol. $HgCl_2$ abgiebt, aber mit zuletzt so sinkender Tension, dass die Bildung eines Doppelsalzes $RCl + 2HgCl_2$ nicht völlig ausgeschlossen erschien. Beim Abgeben des ersten Moleküls $HgCl_2$ wurde die Tension von unten (24 Stunden) zu 0,0463, von oben zu 0,0464 bestimmt, beim Abgeben des fünften Moleküls ergab sich von unten (nach 24 Stunden 0,0433) so nach weiteren 24 Stunden 0,0445; von oben nach 24 Stunden 0,0470. (Das Lösungsvermögen des Aethers für reines $HgCl_2$ war nur um 0,0016 Grm. gestiegen, was eine minimale Wasseraufnahme anzeigte). Wegen der Reactionsverlangsamung schwankte die Tension des fünften Moleküls zwischen 0,0445 und 0,0470, während die Tension des ersten Moleküls exact zu 0,0463 bestimmt war, aber dass die Gleichgewichtsconcentration dieselbe ist, kann nicht bezweifelt werden.

Die Umkehrbarkeit der Reaction. Die soeben angeführten Beispiele zeigen, dass, wie es auch theoretisch nothwendig ist, das Gleichgewicht sowohl von unten wie von oben erreicht werden kann, sowohl durch Schütteln des höheren Doppelsalzes mit einer schwächeren wie durch Schütteln des niederen Doppelsalzes mit einer stärkeren Lösung, als der Gleichgewichtsconcentration entspricht. Um die Geschwindigkeiten, mit welchen die Reaction von unten und von oben erfolgt, miteinander vergleichen zu können, mussten Substanzen von völlig vergleichbarer Beschaffenheit angewendet werden, niederes Doppelsalz frisch durch Wegnahme von Quecksilberchlorid aus höherem, und höheres frisch dadurch, dass ein niederes Quecksilberchlorid aufgenommen hat, dargestellt. Ein solcher Vergleich ist nicht durchgeführt, aber wenn man die Geschwindigkeit vergleicht, mit welcher aus Wasserlösung krystallisirte Grenztypensalze und frisch durch Ausschütteln dargestellte niedere Doppelsalze von verschiedenen Seiten das Gleichgewicht erreichen, so reagiren wohl diese, wie zu erwarten war, bedeutend schneller, aber zwischen den beiden Geschwindigkeiten besteht immer ein deutlicher Parallelismus. Die Unterschiede in der Geschwindigkeit für verschiedene Grenztypensalze sind gross, so z. B. erreicht das höchste Methyldiäthylsulfindoppelsalz nach etwa 4 Stunden die constante Concentration, das Tetramethylammoniumdoppelsalz und mehrere andere nach etwa 1 Tag oder noch mehr, die Trimethyl-

sulfin- und Methyläthylamylsulfinverbindungen nach mehreren Tagen und in den sogleich unter der Rubrik „doppelte Tensionen“ besprochenen abnormen Fällen sind Wochen erforderlich (während freies Sublimat nur einige Minuten bedarf). Es zeigen sich nun immer dieselben relativen Verhältnisse der Geschwindigkeiten, wenn das Gleichgewicht von oben erreicht wird; vielleicht liegt jedoch bei den Tetraäthylammoniumverbindungen in den Reactionen $RCl + 6HgCl_2 \rightleftarrows RCl + 3HgCl_2$ eine scheinbare Ausnahme vor. Wir sahen aus den oben mitgetheilten Beispielen, dass gegen das Ende der Stufen nicht nur die Reactionsgeschwindigkeit von unten, sondern auch diejenige von oben sank; es ist dies schwierig zu erklären und dürfte wohl nicht auf einer einzigen Ursache beruhen. — Es sind nur die frisch durch Ausschütteln von höheren Doppelsalzen dargestellten, nicht getrockneten niederen Doppelsalze, welche sicher mit grösserer Geschwindigkeit Quecksilberchlorid aus starken Lösungen aufnehmen. Aus Wasserlösungen krystallisirte niedere Doppelsalze verhalten sich sehr verschieden, einige nehmen ziemlich schnell Quecksilberchlorid auf, andere dagegen nur sehr träge oder sogar nicht merkbar; darum kann diese Reaction nicht als generelle Darstellungsmethode höherer Doppelsalze verwendet werden; auch als durch Ausschütteln dargestellte niedere Doppelsalze von der Lösung getrennt und getrocknet wurden, nahm im Allgemeinen die Reactionsgeschwindigkeit ab.

Doppelte Tensionen.

Ich habe oben gesagt, dass jede Combination von einem höheren und einem bei seiner Zersetzung entstehenden niederen Doppelsalz (unter ungeänderten Bedingungen) eine charakteristische Tension hat. Im Allgemeinen scheidet sich nun bei der Zersetzung eines Doppelsalzes immer nur ein bestimmtes niederes Salz aus und die Tension dieser Combination habe ich einfach die Tension des höheren Doppelsalzes genannt. Aber in einigen vereinzelten Fällen ist gefunden worden, dass bei einer ähnlichen Zersetzung eines höheren Doppelsalzes (A) sich zuerst ein gewisses niederes Doppelsalz (B) ausscheidet (die Tension werde dann AB genannt); aber dann noch ein zweites (C) von einem Typus zwischen A und B, in welches

dann, weil die drei Bestandtheile nicht in mehr als vier Phasen coexistiren können, alles B übergeht. Die Tension nimmt dann langsam einen anderen Werth (AC) an und eine einfache thermodynamische Ueberlegung zeigt, theils dass die neue Tension AC höher wie die Tension AB sein muss, theils dass eine sehr einfache Relation zwischen den Tensionen AB, AC und CB besteht (wo CB die Tension ist, womit C in B übergeht); es versteht sich von selbst, dass CB kleiner als AB sein muss. Gesetzt, dass A m Molekül $HgCl_2$, B p und C n enthalten; $m > n > p$. Man kann nun auf zwei Wegen von A zu B kommen; entweder werden auf einmal m-p Molekül $HgCl_2$ abgespalten mit der Tension AB oder es werden zuerst m-n Molekül mit der Tension AC, dann n-p Molekül mit der Tension CB abgespalten, aber immer muss die maximale gewinnbare (osmotische) Arbeit dieselbe sein. Diese Arbeit ist nun pro Molekül $HgCl_2 = RT \log$ (Tension) (ungeänderter Molekularzustand vorausgesetzt). Nach Wegdividiren gleicher Factoren bekommen wir einfach:

1. $$\overline{m-p} \log AB = \overline{m-n} \log AC + \overline{n-p} \log CB.$$

Wenn nun AC = oder < AB wäre, so würde nach Subtraction von $\overline{m\text{-}n} \log AC$ auf der rechten, von $\overline{m\text{-}n} \log AB$ auf der linken Seite $\overline{n\text{-}p} \log AB =$ oder $< \overline{n\text{-}p} \log CB$; aber weil AB grösser wie CB sein muss, ist $AC > AB$.

Ein anderer Fall, für welchen ich jedoch kein sicheres Beispiel gefunden habe, wäre, wenn das zuerst ausgeschiedene B sich in ein Isomeres B′ umlagerte, welches natürlich energieärmer als B sein müsste, sodass, wenn D das nächst niedere Salz ist, die Tension B′D kleiner wie BD ist. Gesetzt, dass A m Molekül $HgCl_2$, B und B′ n und D r Molekül enthalten, so bekommen wir:

1a) $$\overline{m-n} AB + \overline{n-r} BD = \overline{m-n} AB' + \overline{n-r} B'D.$$

Da $BD > B'D$, muss $AB' > AB$ sein.

Diese beiden Folgerungen, dass die neue Tension höher wie die erste sein muss und dass sie durch die Gleichung 1 mit einander verbunden sind, sind, wie gleich gezeigt wird, bestätigt worden.

Ich gehe zur speciellen Darlegung der drei hierher ge-

hörenden beobachteten Fälle über, will aber zuerst einen Umstand erwähnen, welcher bewirkt, dass die gefundenen Werthe nicht absolut exact sind. Sowohl AC wie CB werden sehr langsam constant; ich habe daher die Doppelsalze mit reinem Aether in zugeschmolzene Glasröhren eingeschlossen; nachdem sie einige Wochen geschüttelt sind, wird die Concentration bestimmt; wenn dann ein zweites Rohr, welches noch eine Woche rotirt hatte, denselben Werth gab, war das Gleichgewicht erreicht. Aber das Lösungsvermögen des Aethers für Quecksilberchlorid ist immer ein wenig gestiegen, was nur darauf beruhen kann, dass beim Zuschmelzen des Rohres Aetherdampf zu erhitzten Stellen gelangt und da zersetzt wird, sodass ein wenig Wasser entsteht. Ich habe immer das Lösungsvermögen des Aethers für Quecksilberchlorid bestimmt (welches etwa 4 bis 6 Milligrm. höher als dasjenige des reinen Aethers war) und dann die geringfügige Correction der gefundenen Tension vorgenommen, was jedoch, weil genaue Formeln mangeln, empirisch geschehen muss; die Unsicherheit des corrigirten Werthes kann jedoch nur einen sehr kleinen Bruchtheil betragen.

Tetraäthylammoniumverbindungen. Dass eigenthümliche Verhältnisse bei diesen obwalten, hatte ich schon früher gefunden; ich habe angegeben, dass das Grenztypensalz $RCl + 6\,HgCl_2$ direct in $RCl + 2\,HgCl_2$ übergehe, wiewohl ein Doppelsalz $RCl + 3\,HgCl_2$ existirt; dieses gehe beim Schütteln mit starker Quecksilberchloridlösung in das Grenztypensalz über, aber könne nie bei der Zersetzung letzteres entstehen. Dass ich eine Revision dieser Angaben vorgenommen habe, verdanke ich einem Rath von Herrn Professor S. Arrhenius, welcher hier wie auch bei anderen Punkten meiner Arbeit den richtigen Weg angewiesen hat. Zuerst versuchte ich, um eine mögliche Uebersättigung zu verhüten, ein wenig des aus Wasserlösung dargestellten Doppelsalzes $RCl + 3\,HgCl_2$ zuzusetzen, aber das Ausschütteln mit Aether führte mit ungeänderter Tension zu einem Körper, dessen Analyse (mit Beobachtung der zugesetzten Menge $RCl + 3\,HgCl_2$) auf die Formel $RCl + 2\,HgCl_2$ stimmte. Ich fand dann bei späteren Versuchen, wo das Abbauen langsamer geleitet wurde, sodass das Kölbchen mit der Reactionsmasse mehrere Tage stand, dass der Quecksilbergehalt

des entstandenen niederen Doppelsalzes nicht mehr so gut mit der Formel $RCl + 2HgCl_2$ stimmte, sondern etwas grösser war. Als endlich das Grenztypensalz mit reinem Aether im Glasrohre ohne Zusatz von $RCl + 3HgCl_2$ eingeschlossen wurde, hatte die Tension nach 3 Wochen einen bedeutend höheren, constanten (d. h. auch nach 5 Wochen ungeänderten) Werth angenommen.

Die Verhältnisse zwischen den vier Verbindungen $RCl + 6HgCl_2$, $RCl + 3HgCl_2$, $RCl + 2HgCl_2$, $RCl + HgCl_2$ sind folgende. $RCl + 6HgCl_2$ nimmt beim Schütteln mit wasserfreiem Aether ziemlich schnell eine anscheinend constante Tension an, welche sowohl von unten wie von oben zu etwa 0,0194 bestimmt wurde, von oben bei der kleineren Reactionszeit bisweilen ein paar Zehntelmilligramme kleiner; das auf dem Boden ausgeschiedene Doppelsalz ist dann, wie man durch vollständiges Ausschütteln und Analysiren findet, $RCl + 2HgCl_2$. Diese Verhältnisse werden nicht geändert, wenn man zur Masse feste Substanz $RCl + 3HgCl_2$ zusetzt; dieselbe Tension findet man auch für das höhere Doppelsalz, welches entsteht, wenn $RCl + 3HgCl_2$ aus starker Lösung Quecksilberchlorid aufnimmt. Wird dagegen das Schütteln lange Zeit ausgedehnt, so bemerkt man ein allmähliches Ansteigen der Tension, bis sie endlich constant 0,0236 wird; es ist zwar nicht durch Analyse festgestellt, aber dennoch unzweifelhaft, dass dann nur $RCl + 3HgCl_2$ neben dem Grenztypensalze auf dem Boden liegt. Es liegt hier, wie man sieht, keine Uebersättigungserscheinung vor, sondern eine sehr langsam verlaufende Reaction. Wenn $RCl + 2HgCl_2$ mit Aether ausgeschüttelt wird, so geht es (die Tension gegen reinen Aether nur etwa 0,002) in $RCl + HgCl_2$ über; dieses, frisch dargestellt, wurde mit einer zur Bildung von $RCl + 3HgCl_2$ genügenden Menge Aether von Sättigungsconcentration des Grenztypensalzes geschüttelt, bis keine weitere, nach kurzer Zeit beobachtbare Concentrationsabnahme stattfand. Die Analyse der Doppelsalzmasse stimmte auf die Formel $RCl + 2HgCl_2$. — Das Doppelsalz $RCl + 3HgCl_2$ endlich geht beim Schütteln mit starker Lösung schnell in das Grenztypensalz über (dies steht ja zu der Langsamkeit, mit welcher $RCl + 3HgCl_2$ aus dem Grenztypensalz entsteht, in einem auffallenden Gegensatz); beim Schütteln mit reinem Aether giebt es

1 Mol. $HgCl_2$ ab; das entstandene $RCl + 2\,HgCl_2$ zeigt wenigstens nach ziemlich langem Stehen dieselbe Tension und denselben (unscharfen) Schmelzpunkt wie das beim Zersetzen des Grenztypensalzes entstandene; die Gleichgewichtsconcentration über $RCl + 3\,HgCl_2$ wird nur ausserordentlich langsam erreicht, sowohl von oben wie von unten; nach $3^1/_2$ Woche war sie constant zu 0,0094 von unten gefunden, von oben war sie nach einigen Tagen (in mit Kork verschlossenen Kölbchen) einige Zehntelmilligramme höher gefunden, aber der wahrscheinlich ziemlich grosse Wassergehalt wurde leider nicht bestimmt. Wenn wir in die Gleichung 1. $m = 6$, $n = 3$, $p = 2$, $AC = 0{,}0236$, $CB = 0{,}0094$ setzen, bekommen wir:

$$3 \log 0{,}0236 + \log 0{,}0094 = 4 \log x.$$

$x\,(= AB)$ also berechnet 0,0188 anstatt gefunden 0,0194, welche Uebereinstimmung um so besser ist, als die erste Tension A B wegen der nicht unbeträchtlichen Schüttelzeit nothwendig ein wenig zu hoch gefunden werden muss. Thermodynamisch sind die Verhältnisse also klar; wenn man sich die Tension kinetisch als durch zwei entgegengesetzte Reactionsgeschwindigkeiten bedingt vorstellt, werden die Verhältnisse schwerer erklärbar, z. B. bei der Combination

$$RCl + 6\,HgCl_2 \longleftrightarrow RCl + 3\,HgCl_2.$$

Endlich sei noch ein Umstand erwähnt, über welchen ich jedoch leider nur qualitative Angaben machen kann. $RCl + 3\,HgCl_2$ geht, wie gesagt, in dasselbe $RCl + 2\,HgCl_2$ über, welches beim Abbauen des Grenztypensalzes entsteht und wird aus ihm auch rückgebildet; beide Reactionen gehen ausserordentlich langsam vor sich. Als nun $RCl + 3\,HgCl_2$ etwa 5 Minuten lang mit Aether geschüttelt wurde, alsdann dieser abgezogen (zur Bestimmung der abgegebenen Menge Quecksilberchlorid wurde die Concentration wie das Volum bestimmt) und Aetherlösung von beinahe der Sättigungsconcentration des Grenztypensalzes zugesetzt wurde, absorbirte die feste Masse sehr schnell eine grosse Menge Quecksilberchlorid aus der Lösung; diese Menge war jedoch nicht so gross wie die früher abgegebene und auf Zusatz von frischer Lösung wurde nichts weiter mit merkbarer Geschwindigkeit absorbirt. Ich kann dies nur so erklären, dass bei der Zersetzung von $RCl + 3\,HgCl_2$ primär ein labiles Doppel-

salz, wohl $RCl + 2HgCl_2$ entsteht, welches jedoch ziemlich schnell in das gewöhnliche stabile Isomere umgelagert wird.

Methydiisobutylsulfinverbindungen. $(CH_3)(C_4H_9)_2SCl + 6HgCl_2$ nimmt ziemlich schnell constante Tension an, welche sowohl von unten wie von oben zu etwa 0,1020 bestimmt ist; bei schnellem Ausschütteln wurde dann reines $RCl + 2HgCl_2$ erhalten. Wenn jedoch das zwischenliegende Doppelsalz $RCl + 4HgCl_2$ schon anfangs beigemengt war oder sich auszuscheiden anfängt, so steigt die Tension ziemlich schnell, sodass die erste Tension nicht immer zu erhalten ist; es scheint hier wirklich, als ob Uebersättigungserscheinungen vorlagen. Nach $2^1/_2$ Wochen Rotiren im geschlossenen Rohre wurde die zweite Tension constant gefunden und zu 0,1427 bestimmt; das ausgeschiedene Doppelsalz ist durch Analyse als $RCl + 4HgCl_2$ bestimmt. $RCl + 4HgCl_2$ geht ziemlich schnell mit Tension 0,0733 in $RCl + 2HgCl_2$ über, also:

$$2 \log 0{,}1427 + 2 \log 0{,}0733 = 4 \log x$$
$$x = 0{,}1023 \text{ anstatt gefunden etwa } 0{,}1020.$$

Ammoniumverbindungen. Das höchste Doppelsalz ist $RCl + 5HgCl_2$; zwischen diesem und $RCl + HgCl_2$ existiren $2RCl + 3HgCl_2 + 1(?)H_2O$ und $2RCl + 3HgCl_2$. Wird nun das Grenztypensalz mit wasserhaltigem Aether geschüttelt, so wird das zuerst ausgeschiedene $RCl + HgCl_2$ ziemlich schnell wenigstens zum Theil durch ein zwischenliegendes Doppelsalz ersetzt, eine (schnelle) Ausschüttelung giebt Massen, deren Analysen auf Gemische von den niederen Doppelsalzen zeigen. Beim Schütteln mit reinem Aether wird die Tension constant zu 0,0804 bestimmt; der Quecksilbergehalt der ausgeschiedenen Substanz wird wenig höher, als für $RCl + HgCl_2$ berechnet, gefunden. Bei langem Rotiren mit reinem Aether im verschlossenen Rohre steigt jedoch diese Tension, wiewohl ausserordentlich langsam. Ich habe auch keinen constanten Werth der zweiten Tension bekommen können, nach 3 Wochen war die Concentration 0,0826, nach weiteren 2 Wochen mit einem relativ sehr bedeutenden Ansteigen 0,0833. $2RCl + 3HgCl_2$ geht in $RCl + HgCl_2$ mit der sehr langsam constanten Tension 0,0419 über. Die Formel zeigt, dass die

zweite Tension noch nicht bei weitem erreicht war, denn nach

$$4 \log 0{,}0804 = {}^1/_2 \log 0{,}0419 + 3\,{}^1/_2 \log x$$

berechnet sie sich zu 0,0882.

Es fragt sich nun, ob nicht ähnliche langsame Reactionen normal sind, ob man nicht bei hinlänglich langem Schütteln finden würde, dass der bei meinen Versuchen beobachtete grosse Zwischenraum zwischen dem Grenztypensalz und dem nächsten Doppelsalz von gewöhnlich sehr niedrigem Typus durch eine ganze Reihe zwischenliegender Doppelsalze mit Tensionen niedriger als diejenige des Grenztypensalzes besetzt sei. Ich habe z. B. das Grenztypensalz $(CH_3)_4NCl + 6HgCl_2$, welches direct in $RCl + HgCl_2$ übergeht und wo man wenigstens das spätere Ausscheiden eines Doppelsalzes von dem gewöhnlichen Typus $RCl + 2HgCl_2$ erwarten könnte, mit reinem Aether 3 Wochen rotiren lassen, aber bei zwei Versuchen hat sich die gewöhnliche Tension 0,0463 völlig constant erwiesen; auch Zusatz von Spuren von Doppelsalzen anderer Basen mit 2 oder 3 $HgCl_2$ hat nicht die Tension geändert. Es muss wohl als unzweifelhaft angesehen werden, dass die spätere Ausscheidung anderer Doppelsalze als der zuerst gebildeten nur eine seltene Ausnahme ist.

Ueber Lösungen von Quecksilberchlorid in Aether.

Die Löslichkeit des freien Quecksilberchlorids in reinem Aether ist mit verschiedenen Proben Aether bestimmt worden; es ist verwendet theils Aether, welcher mit Wasser geschüttelt, dann getrocknet und über Phosphorpentoxyd destillirt, theils Aether, welcher nur über Phosphorpentoxyd oder Natrium getrocknet und dann über derselben Substanz destillirt ist, theils solcher, welcher mit mehrmals erneutem Phosphorpentoxyd bis zur völligen Trockne geschüttelt und dann klar abpipettirt worden; die Löslichkeit ist immer übereinstimmend bei 17° zu 0,205 bis 0,206 in 5 Ccm. Lösung gefunden, d. h. 4,10—4,12 Grm. in 100 Ccm. (nicht korrigirt für den möglichen Fehler der bei der ganzen Versuchsreihe verwendeten Pipette). Dieser Werth steigt nun bedeutend, wenn der Aether kleine Mengen

Wasser oder Alkohol enthält, wie die folgenden Tabellen anzeigen.

Der Werth in der ersten Columne unter C_{H_2O} bezw. $C_{C_2H_6O}$ bedeutet die Gewichtsmenge Wasser bezw. Alkohol in 5 Ccm. Lösung; sie ist so bestimmt, dass eine abgewogene Menge Wasser bezw. über Aetzkalk destillirter Alkohol in einer abgemessenen Menge reinen Aetherr gelöst und dann das Volum des Gemisches einfach gleich der Summe der Volumina der Bestandtheile gesetzt wurde; es wurde so die an Wasser bezw. Alkohol reichste Probe dargestellt und daraus durch successive Verdünnung mit reinem Aether die anderen Proben. Die drei folgenden Columnen beziehen sich auf über freiem Quecksilberchlorid, die drei letzten auf über dem Doppelsalze $(CH_3)_4NCl + 6HgCl_2$ gesättigten Aether, indem die zweite bezw. fünfte Columne unter C_{HgCl_2} die gefundene Quecksilberchloridconcentration, die dritte bezw. sechste Columne unter relativem Zuwachs die gefundene Concentration durch die Concentration in reinem Aether dividirt angeben. Die in der vierten und siebenten Columne unter k und k' stehenden Zahlen werden unten besprochen.

Löslichkeit von Quecksilberchlorid in wasserhaltigem Aether bei 17°.

C_{H_2O}	Ueber freiem Sublimat			Ueber $(CH_3)_4NCl + 6HgCl_2$		
	C_{HgCl_2}	Relativer Zuwachs	k	C_{HgCl_2}	Relativer Zuwachs	k
0,0353	0,4201	2,042	4,05	0,1174	2,536	3,98
0,0294	0,3860	1,877	3,97	0,1055	2,279	3,98
0,0235	0,3508	1,708	3,94	0,0935	2,019	4,00
0,0176	0,3169	1,544	3,78	0,0817	1,765	3,99
0,0118	0,2804	1,369	3,78	0,0700	1,512	4,00
0,0059	0,2432	1,182	3,74	0,0580	1,253	4,05
0	0,2058	1,000	—	0,0463	1,000	—

Löslichkeit von Quecksilberchlorid in alkoholhaltigem Aether bei 17°.

$C_{C_2H_6O}$	Ueber freiem Sublimat			Ueber $(CH_3)_4NCl + 6HgCl_2$		
	C_{HgCl_2}	Relativer Zuwachs	k'	C_{HgCl_2}	Relativer Zuwachs	k'
0,0687	0,3348	1,629	14,93	0,0845	1,825	15,04
0,0458	0,2938	1,434	14,45	0,0719	1,553	15,00
0,0229	0,2500	1,270	14,34	0,05935	1,282	14,68
0	0,2058	1,000	—	0,0463	1,000	—

Aus den Werthen der beiden ersten Columnen kann man nun leicht durch Interpolation die in einer Aetherprobe befindliche Menge Wasser (in Abwesenheit von Alkohol) und Alkohol (in Abwesenheit von Wasser) bestimmen, wie ich es mehrmals im Folgenden thue. Bei grossem Gehalt an diesen Beimischungen kann man mit reinem Aether verdünnen, bis man im Concentrationsgebiete der Tabelle anlangt. Ob man eine Bestimmungsmethode für Wasser und Alkohol nebeneinander ausarbeiten kann, ist nicht geprüft. Reiner Aether, mit Wasser gesättigt, löste 0,453 Grm. $HgCl_2$, einem (nach den zwei höchsten Werthen extrapolirten) Wassergehalt von etwa 0,0410 Grm. d. h. 8,2 Grm. im Liter entsprechend.

Zusatz von Essigsäure zu reinem Aether bewirkt auch ein ziemlich bedeutendes Ansteigen der Quecksilberchloridconcentrationen, auch hier relativ grösser über $(CH_3)_4NCl + 6\,HgCl_2$ als über reinem Sublimat. Bei einem Gehalt von 0,0678 Grm. Essigsäure war die Concentration über Sublimat 0,2323, über $(CH_3)_4NCl + 6\,HgCl_2$ 0,0532. Bei Versuchen mit Chlorwasserstoff haltendem Aether nahm wenigstens bei höheren Concentrationen der Chlorwasserstoffgehalt ab, d. h. die Verbindung $HgCl_2HCl$ schied sich aus; deshalb unterblieb eine nähere Untersuchung. Kleine Mengen von Essigester (Erhöhung), Benzol (keine Aenderung), Chloroform (Senkung) im Aether rufen nur unbedeutende oder keine Aenderungen der Quecksilberconcentration hervor.

Eine Eigenthümlichkeit bei diesen Tensionen will ich hier etwas ausführlicher besprechen, wiewohl sie in keiner Beziehung zu dem Hauptzwecke meiner Arbeit steht. Wenn wir zuerst die Tabelle über den Einfluss des Wassergehaltes betrachten, sieht man aus der dritten und sechsten Columne, dass der relative Zuwachs der Tension bei Zusatz von Wasser zum reinen Aether grösser ist über dem Doppelsalz $(CH_3)_4NCl + 6\,HgCl_2$ als über freiem Sublimat; in der That ist, wie auch aus den unten angeführten Tabellen hervorgeht, der relative Zuwachs der Tensionen auf Zusatz von Wasser oder Alkohol grösser, je kleiner der absolute Werth der Tension ist. — Es ist nun klar, dass, wenn zwei Lösungsmittel, hier reiner und wasserhaltender Aether, mit demselben Körper im Gleichgewicht sind, sie es auch miteinander sind, bezüglich die Substanz,

welche in Lösung geht, hier also $HgCl_2$. Das beobachtete Verhalten könnte denn so ausgedrückt werden, dass der „Theilungscoëfficient" für $HgCl_2$ zwischen reinem und wasserhaltendem Aether nicht constant ist, sondern bei sinkender Concentration zu Gunsten des wasserhaltenden Aethers verschoben wird. Dies ist wohl so zu deuten, dass Quecksilberchlorid im reinen Aether nur in einer Form vorkommt, im wasserhaltigen daneben noch in einer anderen, welche sich dem Gleichgewicht entzieht. Das Zustandekommen dieser zweiten Molekülgattung ist wohl durch eine Reaction zwischen dem Sublimat und dem Wasser zu erklären. Wäre die Formel dieser Reaction bekannt, so würde man, da wir für jede Aetherprobe Zahlen sowohl für freies Sublimat wie für das Doppelsalz haben, je zwei Gleichungen aufstellen können, aus welchen wir die zwei zur völligen Kenntniss der Reactionsverhältnisse nöthigen Zahlen berechnen könnten, nämlich den Theilungscoëfficient der für beide Lösungsmittel gemeinschaftlichen Molekülgattung und die Gleichgewichtsconstante für die Reaction zwischen $HgCl_2$ und H_2O, welche letztere durch die ganze Versuchsreihe constant sein muss.

Meine erste Annahme war nun, dass hier ein Depolymerisationsprocess vorläge, dass in der reinen Aetherlösung nur Doppelmoleküle $(HgCl_2)_2$ anwesend seien, welche von Wasser unter Bildung einer Verbindung zwischen H_2O und $HgCl_2$ gespalten werden. Eine solche Reactionsformel gab mir eine recht gute Constante; wenn man nämlich seinen Rechnungen die Reactionsformel $(HgCl_2)_2 + 2H_2O \longleftrightarrow 2HgCl_2H_2O$ zu Grunde legt, bekommt man nach der Formel

$$\frac{[\text{Conc}_{(HgCl_2)_2}][\text{Conc}_{H_2O}]^2}{v[\text{Conc}_{HgCl_2H_2O}]^2} = k$$

mit dem Wassergehalt ziemlich stark ansteigende Theilungscoëfficienten und eine Gleichgewichtsconstante der Reaction, welche als hinlänglich gut constant zu bezeichnen ist; ähnliches ergab sich auch beim alkoholhaltenden Aether. Aber aus den Tensionen einer grösseren Reihe Doppelsalze gegen reinen und wasserhaltenden Aether ergeben sich keine befriedigende Constante.

Eine andere Beobachtung machte ferner die Annahme

von Doppelmolekülen $(HgCl_2)_2$ in Aether sehr zweifelhaft. Alkohol löste (2 Tage geschüttelt, es wurde constatirt, dass der Alkohol fast nur reines Sublimat aufgelöst hatte) folgende Mengen Quecksilberchlorid (als HgS bestimmt) in 5 Ccm. Lösung.

	Ueber		
$HgCl_2$	$(CH_3)_4Cl+6HgCl_2$	$(CH_3)(C_2H_5)_2SCl+6H_2Cl_2$	Relation
1,5432	0,3579	0,2260	6,83:1,58:1.
	Reiner Aether löste		
0,2058	0,0463	0,0283	7,27:1,66:1.

Also besteht zwischen Alkohol und Aether ein bei wechselnder Concentration ziemlich constanter „Theilungscoëfficient" für Sublimat; aber dieses ist in Alkohol nach Beckmann monomolekular; wäre es in Aether bimolekular, würde man

$$\frac{[C_{\text{Aetherlösung}}]^{1/2}}{[C_{\text{Alkohollösung}}]}$$

nicht, wie es thatsächlich geschieht,

$$\frac{[C_{\text{Aetherlösung}}]}{[C_{\text{Alkohollösung}}]}$$

constant finden. — Ich machte dann eine Molekulargewichtsbestimmung auf Quecksilberchlorid in Aetherlösung nach Landsberger's Methode, welche sicher anzeigte, dass das Molekulargewicht einfach war. 0,5610 Grm. $HgCl_2$, in 30,529 Grm. reinem Aether gelöst, bewirkten eine Siedepunkterhöhung von 0,140°; gefundenes Molekulargewicht also 277 anstatt ber. für $HgCl_2$ 271.

Ich habe dann die folgende Reactionsformel geprüft, welche den wirklichen Verlauf ausdrücken dürfte:

$$HgCl_2 + H_2O \longleftrightarrow HgCl_2H_2O.$$

Es wird also angenommen, dass Wasser in Aetherlösung monomolekular ist und dass ein Additionsprodukt $HgCl_2H_2O$ entsteht, welche beiden Annahmen durch die gute rechnerische Verwendbarkeit dieser Formel sehr wahrscheinlich werden. Die Berechnung wird dann nach der Formel

$$\frac{[\text{Conc}_{HgCl_2}]\,[\text{Conc}_{H_2O}]}{v\,[\text{Conc}_{HgCl_2H_2O}]} = k$$

ausgeführt, welche, wenn mit C_0 die Quecksilberchloridconcentration in über der Verbindung gesättigtem reinem Aether, mit Δ der Theilungscoefficient des ungebundenen $HgCl_2$ zwischen wasserhaltendem und reinem Aether, mit C_1 die Quecksilberchloridconcentration in dem über der Verbindung gesättigten wasserhaltenden Aether, mit C_{H_2O} die Wasserconcentration, mit v das Volumen in Litern bezeichnet wird (18 ist das Molekulargewicht des Wassers, 271 dasjenige des Quecksilberchlorids) in folgende Formel übergeht:

$$\frac{[\Delta C_0][C_{H_2O} - (C_1 - \Delta C_0)\frac{18}{271}]}{v[C_1 - \Delta C_0]} = k.$$

Durch Gleichsetzen der zwei ähnlichen Gleichungen für $HgCl_2$ und für das Doppelsalz berechnet sich nun Δ; die Werthe für diese Grösse liegen nun immer sehr nahe an 1, sodass bei der Berechnung von k immer $\Delta = 1$ gesetzt wird, wodurch die Ausrechnung sehr einfach wird. In der vierten Reihe der Tabelle werden die für freies Quecksilberchlorid, in der siebenten die für $(CH_3)_4NCl + 6HgCl_2$ gefundenen Werthe für k verzeichnet. Diese sind, wie man findet, ganz gut constant; jene sind schlechter und zeigen einen bestimmten Gang, was anzeigt, dass die Verhältnisse in den concentrirten Lösungen nicht so einfach wie in den verdünnten sind. — Die sich so bewährende Formel ist der oben angeführten, welche eine irreführende Constante gab, ziemlich ähnlich, eine eingehendere Prüfung zeigte auch, dass der Umstand, dass diese für ein zusammengenommenes Paar Substanzen eine gute Constante gab, welche sich jedoch nicht auf noch mehrere Doppelsalze übertragen liess, auf rein arithmetischen Beziehungen zwischen den zwei Formeln beruht.

Die Werthe für k' in der Tabelle für alkoholhaltenden Aether sind unter Annahme der analogen Reaction

$$HgCl_2 + C_2H_5OH \longleftrightarrow HgCl_2C_2H_5OH$$

also nach der Formel (46 ist das Molekulargewicht von Aethylalkohol)

$$\frac{[\Delta C_0][C_{EtOH} - (C_1 - \Delta C_0)\frac{46}{271}]}{v[C_1 - \Delta C_0]} = k'$$

berechnet; auch hier hat $\Delta = 1$ gesetzt werden können; auch hier haben wir für die concentrirten Lösungen, welche über

freiem Sublimat entstehen, eine schlechtere Constante mit deutlichem Gang. Es sei übrigens an die von Mac Intosh dargestellte Verbindung $HgCl_2CH_3OH$ erinnert.

Für eine Reihe verschiedener Doppelsalze ist dieselbe Formel geprüft; es wurden die Tensionen gegen reinen Aether und gegen einen Aether, welcher 0,0248 Grm. H_2O in 5 Ccm. enthielt, bestimmt.

Verbindung	Tensionen gegen reinen Aether	Tensionen gegen wasserhaltigen Aether	Relativer Zuwachs	k
$HgCl_2$	0,2058	0,3587	1,743	3,94
$(CH_3)(CH_3CH_2CH_2)_2SCl$ + 6 $HgCl$	0,0912	0,1752	1,921	4,17
$(CH_3)(C_2H_5)(CH_3CH_2CH_2)SCl$. + 6 $HgCl_2$	0,0548	0,1131	2,064	3,94
$(CH_3)_4NCl$ + 6 $HgCl_2$ . . .	0,0463	0,0957	2,067	4,03
$(C_2H_5)_3SCl$ + 6 $HgCl_2$ . . .	0,0357	0,0770	2,157	3,81
$(CH_3)(C_2H_5)_2SCl$ + 6 $HgCl_2$.	0,0283	0,06235	2,212	3,76
$(CH_3)_2H_2NCl$ + 2 $HgCl_2$ . .	0,0085	0,0195	2,294	3,65

Auch einer Aether vom Wassergehalt 0,0202 Grm. wurde benutzt.

$HgCl_2$	0,2058	0,3315	1,611	3,88
$(CH_3)(C_2H_5)(C_5H_{11})SCl$ + 6 $HgCl_2$	0,1207	0,2099	1,739	3,87
$(CH_3)_3SCl$ + 6 $HgCl_2$ . . .	0,0999	0,1785	1,787	3,81
$(CH_3)(C_2H_5)(CH_3CH_2CH_2)SCl$ + 6 $HgCl_2$	0,0548	0,1020	1,861	3,96
$(CH_3)_4NCl$ + 6 $HgCl_2$ . . .	0,0463	0,0873	1,886	3,95
$(CH_3)(C_2H_5)_2SCl$ + 6 $HgCl_2$.	0,0283	0,0561	1,945	3,76

Wenn man bedenkt, welchen grossen Einfluss schon ein ganz kleiner Fehler in der Bestimmung der Tension gegen reinen Aether hat, welche in der Formel dreimal steht und überall in derselben Richtung wirkt, so ist die Constanz ziemlich befriedigend. Dass speciell der Werth für $(CH_3)_2H_2NCl$ + 2 $HgCl_2$ ziemlich abweichend ist, kann nicht auffallen, denn bei dieser Concentration ist schon ein Fehler von $^1/_{10}$ Milligrm. von grösstem Einfluss, es wäre sogar fast illusorisch, eine Constanz aus den Werthen für Doppelsalze mit noch niedrigerer Tension zu berechnen.

In einigen Fällen bekommt man für k ganz abweichende Werthe; dies kann jedoch im Allgemeinen einer nachweisbaren Ursache zugeschrieben werden. Es können doppelte Tensionen vorkommen, wie sie oben abgehandelt sind; speciell bei $(C_2H_5)_4NCl + 6HgCl_2$, wo die Tension nur ganz langsam ansteigt, bekommt man doch im Allgemeinen ziemlich gute Werthe für k. Es kann eine Einwirkung von Krystallwasserbindung vorliegen: So kann das entstehende niedere Doppelsalz Wasser aus dem wasserhaltenden Aether aufnehmen, wie beim Abbauen von $NH_4Cl + 5HgCl_2$ wahrgenommen wird, wo auch das Vorkommen einer doppelten Tension die Verhältnisse noch mehr verwickelt; auch kann das benutzte höhere Doppelsalz Wasser aus dem wasserhaltenden Aether aufnehmen, wenigstens halte ich dies für die Ursache davon, dass $(CH_3)_3HNCl + 6HgCl_2$, welches mit Krystallwasser erhalten werden kann, sehr hohe Werthe für k giebt; leider wurde in diesem Falle nicht geprüft, ob die Lösungsfähigkeit des zum Versuche benutzten wasserhaltenden Aethers zufolge Wasserentziehung gesunken war. Endlich kann ein Krystallwassergehalt des untersuchten Doppelsalzes vorliegen, was natürlich die Constante völlig verdirbt; es war eine ähnliche Beobachtung, welche mich auf den früher übersehenen Krystalwassergehalt des höchsten Diäthylammoniumdoppelsalzes aufmerksam machte; wie die Verhältnisse in einem ähnlichen Falle liegen können, wird in der speciellen Besprechung der Diäthyl- und Dimethylammoniumdoppelsalze gezeigt. — Nur in einem Falle ist die Ursache der Abweichung nicht aufgefunden. $(CH_3)_2(C_2H_5)SCl + 6HgCl_2$ gab an reinen Aether 0,0449 Grm. $HgCl_2$, an einen Aether mit 0,0353 Grm. H_2O 0,1095 Grm. $HgCl_2$ ab, $k = 6{,}49$; entweder hatte der wasserhaltende Aether zu wenig oder der reine zu viel Quecksilberchlorid aufgenommen (es mag bemerkt werden, um den grossen Einfluss der Werthe für die Tension gegen reinen Aether zu illustriren, dass, wenn die Tension gegen reinen Aether nur $^1/_4$ Centigrm. niedriger wäre, eine gute Constanz sich ergeben würde.) Keine von den Aetherproben hatte das Lösungsvermögen für freies Sublimat geändert; Krystallwasserverbindungen hatten also hier keine Rolle gespielt. Unter dem reinen Aether war kein Doppelsalz von höherem Typus, als das unter dem wasserhaltendem abgeschiedene

$RCl + 2HgCl_2$, ausgeschieden, denn nachdem mehr als $3^1/_2$ Mol. $HgCl_2$ weggenommen waren, wurde die Tension von unten (2 Tage) zu 0,0416, von oben (4 Tage) zu 0,0454 gefunden, es wurde also nur die gewöhnliche Reactionsverlangsamung bei dem Ende einer Stufe, aber kein neues Doppelsalz beobachtet. Die auf dem Boden liegenden Doppelsalze $RCl + 2HgCl_2$ wurden dann rein dargestellt, sie zeigten nach einer Nacht Trocknen gegen einen wasserhaltenden Aether identische Tensionen; dennoch kann ich zur Zeit keine andere Erklärung dieser alleinigen Abweichung finden, als dass unter dem reinen Aether ein isomeres Doppelsalz $RCl + 2HgCl_2$ ausgeschieden war, welches energieärmeres als das unter dem wasserhaltenden Aether liegende war, und dass beim Trocknen dieses sich in jenes umlagerte.

Ueber die Temperaturcoëfficienten der Tensionen ist nur zu erwähnen, dass sie unbedeutend sind; für freies Quecksilberchlorid habe ich gefunden, dass die Tension gegen reinen Aether mit der Temperatur steigt, wiewohl sehr wenig, aber dass immer grössere Zusätze von Wasser oder Alkohol bewirkten, dass der Temperaturcoëfficient sinkt und endlich negativ wird. Aehnliches scheint auch von den Tensionen der Doppelsalze zu gelten.

Ueber den Zustand der Doppelsalze in Wasserlösung.

Dieser war aus zwei Gründen von Interesse. Wenn die höheren Doppelsalze in der Lösung nicht allzu sehr zerfallen wären, so könnte man theils durch Verfolgung der Dissociation bei Verdünnung einige Kenntnisse darüber bekommen, welche Doppelsalze wirklich in der Wasserlösung existiren, theils könnte man durch Studium des Verhaltens bei der Elektrolyse und Bestimmung der Ueberführungszahlen erforschen, ob die höheren Doppelsalze ionisirbar sind bezw. in welche Ionen sie zerfallen.

Zuerst wurde die Vertheilung von Quecksilberchlorid zwischen Wasser und (alkoholfreiem) Aether bestimmt; Aether wurde mit einer Wasserlösung von Sublimat bei 15° geschüttelt; das Quecksilberchlorid wurde im Aether durch Verdunsten, in

Wasser durch Ausfällung als HgS bestimmt. Es wurden gefunden Grm. $HgCl_2$ auf 5 Ccm.:

in Aether	in Wasser	conc. Aether / conc. Wasser
0,1549	0,0513	3,02
0,1301	0,0429	3,03
0,1050	0,0353	2,98
0,0406	0,0132	3,07
	im Mittel	3,02.

Die Werthe der Theilungscoëfficienten sind so constant, dass man ihren Mittelwerth über das ganze Concentrationsgebiet anwenden kann; durch Division der Quecksilberconcentration in Aether durch 3,02 bekommt man die Menge freies Sublimat in der Wasserlösung.

Eine Wasserlösung von $(CH_3)_4NCl + 6HgCl_2$ wurde mit Aether geschüttelt, im Aether wurde der Quecksilberchloridgehalt, im Wasser theils der Quecksilbergehalt, theils im Filtrat von HgS die Menge $(CH_3)_4NCl$ als Chloroplatinat bestimmt.

	$HgCl_2$ im Aether	freies $HgCl_2$ im Wasser	$HgCl_2$ im Wasser	$(CH_3)_4NCl$ im Wasser
1.	0,0581	0,0192	0,0221	0,0038
2.	0,1402	0,0464	0,0543	0,0056.

Also 1. in einer Wasserlösung $RCl + 2{,}5\ HgCl_2$ war bei RCl 0,3 Mol. $HgCl_2$ gebunden,

2. in einer Wasserlösung $RCl + 4\ HgCl_2$ war bei RCl 0,56 Mol. $HgCl_2$ gebunden.

Eine gesättigte Wasserlösung von $(CH_3)_4NCl + 6HgCl_2$ wurde mit Aether, welcher ziemlich viel Quecksilberchlorid enthielt, geschüttelt, wobei solches in das Wasser überging (was die Ausfällung einer kleinen Menge des Doppelsalzes bewirkte). Im Aether waren 0,2524 Grm. $HgCl_2$, im Wasser 0,0902 Grm. $HgCl_2$ und 0,0053 Grm. $(CH_3)_4NCl$ enthalten. Bei Anwendung der (nicht sicher für diese Concentration gültigen) Constante wurde berechnet, dass in der Wasserlösung $RCl + 6{,}9\ HgCl_2$ bei 1 RCl 0,5 Mol. $HgCl_2$ gebunden war.

Grössere Genauigkeit können diese Werthe offenbar nicht beanspruchen, aber deutlich zeigt sich, dass die Dissociation höherer (wie niederer) Doppelsalze in den Lösungen allzu gross ist, als dass die oben angedeuteten Messungen ausgeführt werden könnten.

Die Werthe für die Theilungscoëfficienten zwischen Wasser und Aether für Quecksilberchlorid sind bei verschiedenen Concentrationen constant gefunden. Diese Constante muss jedoch als auf einem Zufall beruhend angesehen werden, denn in der That ist das eine Lösungsmittel, der Aether, bei den verschiedenen Bestimmungen nicht derselbe. Gleich wie ein Gehalt des Aethers an Wasser das Lösungsvermögen für Quecksilberchlorid erhöht, erhöht auch ein Gehalt an Quecksilberchlorid das Lösungsvermögen für Wasser. Mit je stärkerer Sublimatlösung der Aether geschüttelt wird, um so mehr davon löst er, dann löst er noch mehr Wasser u. s. w., sodass der endliche Gleichgewichtszustand ziemlich complicirt wird. So z. B. wenn reiner Aether mit Wasser gesättigt war, löste er dann 0,453 Grm. $HgCl_2$; nach Schütteln mit einer Sublimatlösung, woraus er 0,090 Grm. $HgCl_2$ löste, löste er dann 0,499 Grm. $HgCl_2$; als Aether mit Sublimatlösung und überschüssigem festem Sublimat geschüttelt wurde, löste er etwa 0,780 Grm. $HgCl_2$; das Ansteigen an Lösungsvermögen, welches auf vermehrtem Wassergehalt beruhen muss, ist also sehr bedeutend. — Als weiter krystallwasserhaltende Salze, welche im Exsiccator ein wenig verwittert waren, in einer Flasche mit Glasstopfen mit Aether von verschiedenem Quecksilberchloridgehalten bei etwa 16,7° geschüttelt wurden, bis die Wasserconcentration constant war, was nur 2 Stunden erforderte, waren die abgegebenen Wassermengen verschieden; sie wurden nach der oben mitgetheilten Tabelle durch Bestimmung des Lösungsvermögens der entstandenen Lösung für freies Sublimat bestimmt.

Anfänglicher $HgCl_2$-Gehalt	$HgCl_2$ gelöst nach Schütteln mit $Na_2HPO_4 + 12H_2O$	Also H_2O daraus gelöst	$HgCl_2$ gelöst nach Schütteln mit $Na_2SO_4 + 10H_2O$	Also H_2O daraus gelöst
0	0,3551	0,0242	0,3643	0,0258
0,0805	0,3845	0,0292	0,3934	0,0307
0,1610	0,4119	0,0339	0,4217	0,0356

Einzelbeschreibung der Doppelsalze.

Ich fange mit den Sulfinverbindungen an. Die von mir neu dargestellten Sulfine habe ich alsdann beschrieben.[1]) Die

[1]) Ber. 33, 828.

unten angegebenen Tensionen sind gegen Aether von unbestimmtem, nicht überall gleichem Gehalt an Wasser oder Alkohol gefunden. Unten wird eine Tabelle über die Tensionen einer grossen Menge Doppelsalze gegen immer gleichartigen Aether mitgetheilt. Es sei noch einmal daran erinnert, dass unter Tension der Gehalt an Quecksilberchlorid in 5 Ccm. Lösung zu verstehen ist; in den gewöhnlichen Tabellen mit drei Reihen erkennt man die Erreichung des Schlusses einer Stufe daran, dass die Zahlen in der mittleren Reihe sehr klein werden.

Trimethylsulfinverbindungen.

$(CH_3)_3SCl + HgCl_2$ wurde aus theoretischer Wasserlösung in langen feinen Nadeln, durch Abbauen höherer Doppelsalze als ein weisses Pulver erhalten. Es schmolz bei 193° unter Zersetzung.

0,7277 Grm. Substanz gaben 0,4410 Grm. HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	52,22	52,23 %.

$(CH_3)_3SCl + 2\,HgCl_2$. Wurde aus Wasserlösungen von theoretischem oder etwas grösserem Gehalt an Sublimat in langen Nadeln vom Schmelzp. 128° erhalten. Kein Doppelsalz zwischen $RCl + 2HgCl_2$ und $RCl + 6HgCl_2$ ist darstellbar. Aus der Salzsäurelösung krystallisirte beim Concentriren das Salz $RCl + HgCl_2$ aus.

0,5898 Grm. Substanz gaben 0,4190 Grm. HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	61,16	61,24 %.

$(CH_3)_3SCl + 6\,HgCl_2$. Weisses Krystallpulver oder rhomboëdrische Krystalle vom Schmelzp. 174°. Spec. Gew. 4,169.

0,5574 Grm. Substanz gaben 0,4469 Grm. HgS; 0,3892 Grm. gaben 0,3112 Grm. HgS.

0,5787 Grm. Substanz gaben 0,4639 Grm. HgS und 0,0980 Grm. $[(CH_3)_3S]_2PtCl_6$.

	Berechnet:	Gefunden:		
Hg	69,04	69,11	68,93	69,14 %
$(CH_3)_3SCl$	6,45	6,74	—	—.

Das Grenztypensalz ging mit langsam constant werdender Tension direct in $RCl + 2\,HgCl_2$, dieses in $RCl + HgCl_2$ über; die Tension von $RCl + HgCl_2$ war minimal.

Dimethyläthylsulfinverbindungen.

$(CH_3)_2(C_2H_5)SCl + HgCl_2$ wurde durch Abbauen des Doppelsalzes $RCl + 2HgCl_2$ dargestellt. Völlig rein schmolz es bei 117°—119°. Lundvall[1]), welcher das Salz aus einer sauren alkoholischen Lösung des Sulfinchlorides auf Zusatz von Sublimat erhielt, giebt den Schmelzp. 115°—117° an.

0,6668 Grm. Substanz gaben 0,3933 Grm. HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	50,38	50,84 %.

Die Doppelsalze $RCl + 2HgCl_2$ (Schmelzpunkt etwa 119°) und $RCl + 6HgCl_2$ (Schmelzp. 200°) sind schon von Klinger und Maassen[2]) beschrieben.

$(CH_3)_2(C_2H_5)SCl + 6HgCl_2$. 3 Grm. 1 Mol. $HgCl_2$ = 15,4 % = 0,462 Grm.

Concentration	$HgCl_2$ von neuem Aether gelöst	Totalmenge $HgCl_2$
0,0838	—	0,3352
. . . . .		
0,0820	—	1,4797
(0,0735)	0,0684	1,8217
(0,0315)	0,0062	1,8527
0,0162*	0,0123	—
0,0162	—	—.

Das Grenztypensalz gab mit constanter Tension (siehe auch S. 449) 4 Mol. $HgCl_2$ ab (1,8527 anstatt 1,848 Grm.) und ging in $RCl + 2HgCl_2$ über. Das Grenztypensalz hatte das spec. Gew. 4,106.

Methyldiäthylsulfinverbindungen.

$(CH_3)(C_2H_5)_2SCl + HgCl_2$ schmolz (nicht völlig rein) zwischen 64°—73°.

Die Doppelsalze $(CH_3)(C_2H_5)_2SCl + 2HgCl_2$ (Schmelzp. 98°—99°) und $(CH_3)(C_2H_5)_2SCl + 6HgCl_2$ (Schmelzp. 203°) sind von Klinger und Maassen[2]) beschrieben. Ich habe weder aus Wasserlösung, noch beim Abbauen des Grenztypensalzes ein zwischenliegendes Doppelsalz darstellen können; ich habe also niemals das Doppelsalz $RCl + 3HgCl_2$ bekommen, welches Lundvall (a. a. O.) aus einer, ein wenig sauren Al-

[1]) Doctordissertation. Lund 1897.

[2]) Ann. Chem. 243, 216 u. 206.

kohollösung des Sulfinchlorids durch überschüssige Sublimatlösung bekommen zu haben behauptet; er hat 62,16 % und 62,9 % anstatt berechnet 62,92 % Hg gefunden. — Das Grenztypensalz ging direct in $RCl + 2HgCl_2$ über; dass die Tension hierunter durchaus constant ist, habe ich schon S. 434 gezeigt. Das Grenztypensalz zeigte die spec. Gew. 4,013, 4,014, 4,019; im Mittel 4,015.

Triäthylsulfinverbindungen.

$(C_2H_5)_3SCl + 2HgCl_2$. Krystallisirt in langen Prismen vom Schmelzp. 126°–127°. Es wurde rein aus Lösungen $RCl : HgCl_2 = 1:1$ und $1:2$ erhalten, stärkere Lösungen gaben Gemische mit sehr variirendem Schmelzpunkte. Das Doppelsalz krystallisirte aus seiner Lösung in Salzsäure unverändert aus.

0,5372 Grm. Substanz gaben 0,3583 Grm. HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	57,47	57,50 %.

Dehn[1]) giebt ein Doppelsalz $(C_2H_5)_3SCl + 4HgCl_2$ an. Da die Darstellungsmethode und die Analysen sehr wenig befriedigend sind (der durch starke Sublimatlösung hervorgerufene Niederschlag wurde mit warmem Weingeist gewaschen, dann umkrystallisirt, gefunden 63,58 % anstatt 64,59 % Hg) und ich ein solches Doppelsalz in keiner Weise bekommen konnte, ist es zu streichen.

$(C_2H_5)_3SCl + 6HgCl_2$. Schmelzpunkt 189°—190°. Spec. Gew. 3,939; 3,937; 3,932; im Mittel 3,936.

0,6671 Grm. Substanz gaben 0,5214 Grm. HgS.
0,2062 Grm. Substanz gaben 0,2160 Grm. AgCl.

	Berechnet	Gefunden:
Hg	67,41	67,38 %
Cl	25,92	25,91 „.

Das Grenztypensalz ging direct in $RCl + 2HgCl_2$ über, wie die S. 432 als Beispiel mitgetheilte Tabelle zeigt.

---

[1]) Ann. Chem., Suppl. 4, 83.

Methyläthylisopropylsulfinverbindungen.

$(CH_3)(C_2H_5)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.\right)SCl + 2\,HgCl_2$ krystallisirt in langen Prismen vom Schmelzp. 88,5° und vom spec. Gew. 2,890.

0,5149 Grm. Substanz gaben 0,3438 Grm. HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	57,47	57,56 %.

$(CH_3)(C_2H_5)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.\right)SCl + 6\,HgCl_2$, Schmelzp. bei 208° unter Zersetzung; spec. Gew. 3,944, 3,951, 3,949, 3,949; im Mittel 3,948.

0,7108 Grm. Substanz gaben 0,5562 Grm. HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	67,41	67,46 %.

$RCl + 6\,HgCl_2$. 3 Grm. 1 Mol. $HgCl_2$ = 15,3 % = 0,4590 Grm.

Concentration	Totalmenge $HgCl_2$
0,0498	0,1494
0,0379	0,2631
0,0362	0,7337
0,0372	1,2175
0,0344	1,6647
0,0090*	1,8598
0,0095	—.

Der erste Werth 0,0498 ist sicher zu hoch und beruht wohl darauf, dass das $1^1/_2$ Jahre lang aufbewahrte Doppelsalz zufolge der gewöhnlichen Unbeständigkeit isopropylhaltender Sulfinderivate ein wenig zersetzt und daher mit freiem Quecksilberchlorid gemischt war. Das Grenztypensalz gab also in einer Stufe 4 Mol. $HgCl_2$ ab (etwa 1,8598 Grm. anstatt 1,836 Grm.), um in $RCl + 2\,HgCl_2$ überzugehen.

Methyläthylnormalpropylsulfinverbindungen.

$(CH_3)(C_2H_5)(CH_3.CH_2.CH_2.)SCl + 2\,HgCl_2$. Schmelzp. 71,5°—72°. Spec. Gew. 2,886.

0,5149 Grm. Substanz gaben 0,3431 Grm. HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	57,47	57,44 %.

$(CH_3)(C_2H_5)(CH_3.CH_2.CH_2.)SCl + 6\,HgCl_2$. Schmelzp. 169°. Spec. Gew. 3,905, 3,902, 3,899; im Mittel 3,902.

0,3865 Grm. Substanz gaben 0,3020 Grm. HgS und 0,8369 Grm. gaben 0,6554 Grm. HgS.

	Berechnet:	Gefunden:	
Hg	67,41	67,35	67,51 %.

$RCl + 6\,HgCl_2$. 2 Grm. 1 Mol. $HgCl_2$ = 15,3 % = 0,306 Grm.

Concentration	$HgCl_2$ von neuem Aether gelöst	Totalmenge $HgCl_2$
0,0847	—	0,3386
0,0815	0,0806	0,9027
(0,0645)	0,0560	1,2237
(0,0270)	0	—
0,0129* (reiner Aether)	—	—.

Berechnet für 4 Mol. $HgCl_2$ 1,224 Grm. Das Grenztypensalz geht also mit der Tension 0,085 in das Doppelsalz $RCl + 2\,HgCl_2$ von der Tension 0,013 über.

Methyläthylnormalbutylsulfinverbindungen.

$(CH_3)(C_2H_5)(CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.)SCl + 6\,HgCl_2$ schmolz unvollständig bei etwa 118°. Es ist eins der oben erwähnten Grenztypensalze, welche nicht rein erhalten sind.

0,5569 Grm. Substanz gaben 0,4286 Grm. HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	66,89	66,35 %.

Das Doppelsalz zeigte gegen Aether eine constante Tension, aber auf Zusatz von weiteren Quantitäten Aether wurde es teigig, so dass die Zersetzung nicht bequem verfolgt werden konnte.

Methyläthylisobutylsulfinverbindungen.

$(CH_3)(C_2H_5)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)CH.CH_2.\Big)SCl + HgCl_2$ vom Schemlzp. 50°—51°, wurde bei dem Abbau höherer Doppelsalze erhalten. Geschmolzene Substanz erstarrt zur krystallinischen Masse.

1,1583 Grm. Substanz gaben 0,6140 Grm. HgS.
0,3625 Grm. Substanz gaben 0,1922 Grm. HgS.

	Berechnet:	Gefunden:	
Hg	45,56	45,69	45,68 %.

Eine Verbindung $RCl + 2HgCl_2$ habe ich nicht erhalten und die Schlüsse, welche ich früher mit allem Vorbehalt bezüglich des Verlaufes der Zersetzung der höheren Doppelsalze gezogen, sind nicht stichhaltig.

$(CH_3)(C_2H_5)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle CH \cdot CH_2 \cdot \Big) SCl + 3HgCl_2$ wird aus Wasserlösung, am besten einer solchen von der Zusammensetzung $RCl : 2HgCl_2$ als eine voluminöse Masse feiner Nadeln oder als ein erstarrendes Oel erhalten; es wurde aus der Salzsäurelösung unverändert zurückerhalten. Das Doppelsalz fing bei 77° an, zur trüben Flüssigkeit zu schmelzen.

1,0326 Grm. Substanz gaben 0,7350 Grm. HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	61,16	61,36 %.

$(CH_3)(C_2H_5)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle CH \cdot CH_2 \cdot \Big) SCl + 6HgCl_2$. Das Doppelsalz fing bei 147° an zu schmelzen. Spec. Gew. 3,816.

0,7524 Grm. Substanz gaben 0,5843 Grm. HgS.
0,8876 Grm. Substanz gaben 0,6905 Grm. HgS.

	Berechnet:	Gefunden:	
Hg	66,89	66,94	67,05 %.

$RCl + 6HgCl_2$ (mit 67,11 % Hg) 5 Grm. 1 Mol. $HgCl_2$ = 15,1 % = 0,755 Grm.

Concentration	$HgCl_2$ von neuem Aether gelöst	Totalmenge $HgCl_2$
0,1170	—	0,8187
0,1160	0,1150	1,8577
(0,0899)	0,0675	2,3304
(0,0514)	0	—.

Berechnet für 3 Mol. $HgCl_2$ 2,265 Grm. Das Grenztypensalz ging also mit der Tension 0,117 in das Doppelsalz $RCl + 3HgCl_2$ (gefunden 61,45 % Hg) über. Dieses ging, wie ein besonderer Versuch zeigte, mit der Tension 0,029 in das Salz $RCl + HgCl_2$ über.

Methyläthylsecundärbutylsulfinverbindungen.

$(CH_3)(C_2H_5)\left(\begin{matrix}CH_3 \cdot CH_2\\CH_3\end{matrix}\right\rangle CH \cdot \Big) SCl + 6HgCl_2$ schmolz bei 175°—176° unter Zersetzung. Spec. Gew. 3,858.

0,7063 Grm. Substanz gaben 0,5494 Grm. HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	66,89	67,06 %.

Das Doppelsalz zeigte die Tension 0,068; es wurde durch Aether zum Doppelsalze $RCl + 2HgCl_2$ von der Tension 0,007 abgebaut, wobei vielleicht ein Doppelsalz $RCl + 2^1/_2\ HgCl_2$ sich als Zwischenstufe mit sehr langsam erreichter Gleichgewichtsconcentration ausschied. Als 2 Grm. mit Aether geschüttelt wurden, hielt sich die Tension beinahe constant, bis 1,0370 Grm. $HgCl_2$ abgegeben waren und sank dann auf Zusatz von mehr Aether beständig, aber nicht der Verdünnung proportional, bis 1,2357 Grm. abgegeben waren, worauf sie wiederum constant wurde. Berechnet für 3 Mol. $HgCl_2$ 0,9060 Grm., für $3^1/_2$ Mol. 1,0570 Grm., für 4 Mol. 1,2080 Grm.

Methyläthylamylsulfinverbindungen.

$(CH_3)(C_2H_5)(C_5H_{11})SCl + 2HgCl_2$ wird als ein langsam erstarrendes Oel oder in langen haarfeinen Nadeln vom Schmelzpunkt 83° erhalten.

0,5248 Grm. Substanz gaben 0,3367 Grm. HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	55,25	55,29 %.

$(CH_3)(C_2H_5)(C_5H_{11})SCl + 6HgCl_2$ ist nicht rein erhalten.

0,4955 Grm. Substanz gaben 0,3762 Grm. HgS.

	Berechnet:	Ber. für $RCl + 5HgCl_2$:	Gefunden:
Hg	66,37	65,06	65,41 %.

Das Doppelsalz ging mit hoher Tension in das Doppelsalz $RCl + 2HgCl_2$ über. Die Untersuchung der Tensionen hat es ermöglicht, zu beweisen, dass mehrere aus Wasserlösungen verschiedener Zusammensetzungen erhaltene Produkte mit Quecksilbergehalten zwischen den für $RCl + 2HgCl_2$ und $RCl + 6HgCl_2$ berechneten nur Gemische dieser beiden Doppelsalze darstellten. — Das Doppelsalz $RCl + 2HgCl_2$, aus Wasserlösung erhalten, nahm aus einer beinahe gesättigten ätherischen Sublimatlösung Quecksilberchlorid auf und ging in das Grenztypensalz von der Tension 0,204 über. Als dagegen eine Sublimatlösung von der Concentration 0,1976 mit dem Doppelsalze $RCl + 2HgCl_2$ geschüttelt wurde, sank ihre Concentration nicht.

Methyläthylsecundärhexylsulfinverbindungen.

$(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_{13})SCl + 3HgCl_2$. Lange Nadeln, welche bei 79°—80° zur schwach, bei weiterem Erhitzen immer stärker getrübten Flüssigkeit schmolzen.

0,3900 Grm. Substanz gaben 0,2696 Grm. HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	59,46	59,59 %.

$(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_{13})SCl + 6HgCl_2$ ist als Krystallpulver oder in kleinen dicken Rhomboëdern erhalten. Die Analyse giebt zu niedrige Zahlen; als das Doppelsalz aus einer Lösung ausfiel, welche einen grossen Ueberschuss an Sublimat enthielt, zeigte es, nachdem eingemischtes freies Sublimat weggenommen war, einen Quecksilbergehalt von 65,31 %, anstatt ber. 65,85 % Hg (für $RCl + 5HgCl_2$ 64,50 %).

Das Grenztypensalz ging mit der Tension 0,103 ohne erkennbare Zwischenstufe in $RCl + 3HgCl_2$ über, welches die Tension 0,044 zeigte; die Zersetzung des letzteren konnte nicht verfolgt werden, weil das Doppelsalz auf weiteren Aetherzusatz bald verschmierte.

Methyldinormalpropylsulfinverbindungen.

$(CH_3)(CH_3.CH_2.CH_2.)_2SCl + 2^1/_2 HgCl_2$ wurde theils bei dem Abbau des Grenztypensalzes durch Aether, theils, als eine bei 50° gesättigte Lösung 1 RCl : 2 $HgCl_2$ langsam erkaltete, erhalten. Es krystallisirte im letzten Falle in ziemlich grossen dünnen Blättern, welche bei etwa 57° schmolzen.

0,7737 Grm. Substanz gaben 0,5303 Grm. HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	59,10	59,08 %.

$(CH_3)(CH_3.CH_2.CH_2.)_2SCl + 6HgCl_2$ fing bei 121° an zu schmelzen. Spec. Gew. 3,790, 3,798; im Mittel 3,794.

0,5480 Grm. Substanz gaben 0,4243 Grm. HgS und 0,5155 Grm. gaben 0,4006 Grm. HgS.

	Berechnet:	Gefunden:	
Hg	66,89	66,75	66,99 %.

$RCl + 6HgCl_2$. $2^1/_2$ Grm. 1 Mol. $HgCl_2$ = 15,1 % = 0,3775 Grm.

Concentration	Von neuem Aether gelöst	Totalmenge $HgCl_2$
0,1580	—	—
0,1596	—	0,4480
(0,1521)	0,1483	1,3380
(0,0758)	0	—.

Berechnet für $3^1/_2$ Mol. $HgCl_2$ 1,3212 Grm. Das Grenztypensalz geht also direct in $RCl + 2^1/_2\,HgCl_2$ über; dieses wird bei weiterem Aetherzusatz teigig.

Methyldiisopropylsulfinverbindungen.

$(CH_3)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle CH.\Big)_2SCl + HgCl_2$ wurde aus Wasserlösungen in kleinen Krystallen erhalten.

Die Analyse ergab 45,54 anstatt 45,51 % Hg.

$(CH_3)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle CH.\Big)_2SCl + 6\,HgCl_2$ schmolz bei 197° unter Zersetzung. Spec. Gew. 3,855, 3,855, 3,852 im Mittel 3,854. Es wird aus wässrigen Lösungen, sogar solchen von $RCl : 2\,HgCl_2$ erhalten.

0,7073 Grm. Substanz gaben 0,5460 Grm. HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	66,89	66,56 %.

Das Grenztypensalz geht, wie aus der S. 433 mitgetheilten Tabelle hervorgeht, in das Salz $RCl + HgCl_2$ direct über.

Methylnormalpropylisobutylsulfinverbindungen.

$(CH_3)(CH_3.CH_2.CH_2.)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle CH.CH_2.\Big)SCl + 6\,HgCl_2$ schmolz unvollständig bei etwa 118°.

0,7351 Grm. Substanz gaben 0,5666 Grm. HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	66,37	66,45 %.

$RCl + 6\,HgCl_2$. 2 Grm. 1 Mol. $HgCl_2 = 14{,}98\,\% =$ 0,2996 Grm.

Concentration	$HgCl_2$ von neuem Aether gelöst	Totalmenge $HgCl_2$
0,1141	—	0,7987
(0,0934)	0,0321	0,8629
(0,0690)	0,0075	0,8779
0,0640*	0,0586	1,1660
(0,0526)	0,0412	1,3380
(0,0442)	0,0358	1,4740
(0,0025) (reiner Aether)	—	1,4990
0,0001 „ „	—	—.

Berechnet für 3 Mol. $HgCl_2$ 0,8988 Grm., für 4 Mol. 1,1984 Grm., für 5 Mol. 1,4980 Grm. Das Grenztypensalz $RCl + 6HgCl_2$ ging also in ein Doppelsalz, $RCl + 3HgCl_2$, dieses dann, wahrscheinlich ohne Zwischenstufe, in $RCl + HgCl_2$ über.

Methylisopropylisobutylsulfinverbindungen.

$$(CH_3)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle CH\,.\Big)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle CH\,.\,CH_2\,.\Big)SCl + 6HgCl_2.$$

0,7521 Grm. Substanz gaben 0,5804 Grm. HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	66,37	66,52 %.

Folgende Tabelle über den Abbau des Doppelsalzes wird beigefügt, weil sie zuverlässig erscheint, wiewohl nur eine ungewöhnlich kleine Menge des Doppelsalzes benutzt wurde.

$RCl + 6HgCl_2$. 0,9 Grm. 1 Mol. $HgCl_2$ = 14,98 % = 0,1348 Grm. $HgCl_2$.

Concentration	$HgCl_2$ von neuem Aether gelöst	Totalmenge $HgCl_2$
0,0730	—	0,3650
(0,0674)	0,0447	0,4097
(0,0516)	0,0042	0,4139
0,0452*	0,0380	0,5270
(0,0240)	0,0028	0,5382
(0,0117)	0	—
0,0090* (reiner Aether)	—	—
0,0025 „ „	—	—
0,0001 „ „	—	0,6802.

Berechnet für 3 Mol. $HgCl_2$ 0,404 Grm., für 4 Mol. 0,539 Grm., für 5 Mol. 0,674 Grm. Das Doppelsalz $RCl + 6HgCl_2$ ging also mit der Tension 0,073 in ein Doppelsalz $RCl + 3HgCl_2$,

dieses mit der Tension 0,045 in ein Doppelsalz $RCl + 2HgCl_2$, dieses mit der Tension 0,009 in $RCl + HgCl_2$ über.

Methyldiisobutylsulfinverbindungen.

$(CH_3)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)CH \cdot CH_2 \cdot\Big)_2SCl + 2HgCl_2$. Schwerlösliche lange Nadeln vom Schmelzp. 103°.

0,6630 Grm. Substanz gaben 0,4181 Grm. HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	54,20	54,36 %.

$(CH_3)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)CH.CH_2.\Big)_2SCl + 4HgCl_2$ ist nur durch Abbauen des Grenztypensalzes dargestellt. Es schmolz sehr unvollständig bei etwa 103°.

0,5270 Grm. Substanz gaben 0,3827 Grm. HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	62,48	62,60 %.

$(CH_3)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)CH.CH_2.\Big)_2SCl + 6HgCl_2$ schmolz unvollständig bei etwa 127°. Es ist ziemlich schwierig frei von den niederen Doppelsalzen zu bekommen. Nur völlig reine Substanz zeigt die erste Tension (6,2), solche, die eine Spur $RCl + 4HgCl_2$ enthalten, zeigen sogleich höhere Tension (6,4).

0,7509 Grm. Substanz gaben 0,5736 Grm. HgS.
0,6210 Grm. Substanz gaben 0,4749 Grm. HgS.

	Berechnet:	Gefunden:	
Hg	65,85	65,85	65,92 %.

Die Erscheinungen, welche bei dem Ausschütteln von diesem Doppelsalze mit Aether beobachtet werden, sind schon S. 441 dargelegt. Gegen reinen Aether nimmt es ziemlich schnell, sowohl von oben wie von unten die Tension 0,102 an; schüttelt man schnell aus, so geht die ganze Doppelsalzmenge in $RCl + 2HgCl_2$ über; 3 Grm. des Grenztypensalzes gaben in dieser Weise 1,7896 Grm. $HgCl_2$ ab, erst dann fing die Concentration an, der Verdünnung proportional zu sinken; ber. für 4 Mol. $HgCl_2$ 1,7640 Grm. Wenn das Grenztypensalz unter dem Aether eine Zeit lang liegt, fängt die Tension endlich an zu

steigen, sogleich, wenn Spuren von $RCl + 4HgCl_2$ zugesetzt werden oder wenn das Grenztypensalz schon vom Anfang eine Beimischung dieses Doppelsalzes enthielt; die neue Tension, welche von beiden Seiten sehr langsam erreicht wird, war 0,143. 5 Grm. des Doppelsalzes gaben mit dieser Tension 1,414 Grm. ab, anstatt ber. für 2 Mol. $HgCl_2$ 1,485 Grm. Das entstehende Doppelsalz $RCl + 4HgCl_2$ wurde analysirt. Die Tension von $RCl + 4HgCl_2$ gegen reinen Aether ist 0,073, diejenige von $RCl + 2HgCl_2$ etwa 0,007.

Methyldiamylsulfinverbindungen.

$(CH_3)(C_5H_{11})_2SCl + 2HgCl_2$. Dieses Doppelsalz wurde sowohl aus theoretischen Lösungen (Analyse 1) wie nach der gewöhnlichen Darstellungsmethode des quecksilberchloridreichsten Doppelsalzes, wobei jedoch ein wenig freies Sublimat mitfolgte (Analyse 2) als eine voluminöse Krystallmasse vom Schmelzp. 68°—70° erhalten. Die Tension gegen reinen Aether war etwa 0,012.

1. 0,2450 Grm. Substanz gaben 0,1486 Grm. HgS = 52,28 % Hg.
2. 0,2195 Grm. Substanz gaben 0,1354 Grm. HgS = 52,82 % Hg.

	Berechnet:	Gefunden:	
Hg	52,22	52,28	52,82 %.

Dieses ist das einzige untersuchte Sulfinchlorid, welches kein Grenztypensalz gegeben hat.

Oxydiäthylendisulfidmethylsulfinverbindungen.

$O = S\left\langle \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} \right\rangle S(CH_3)Cl + 2HgCl_2$. Aus theoretischen Lösungen erhältlich.

0,5392 Grm. Substanz gaben 0,3442 Grm. HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	54,94	55,02 %.

$O = SC_4H_8S(CH_3)Cl + 6HgCl_2$. Zersetzt sich über 230°.

0,5478 Grm. Substanz gaben 0,4222 Grm. HgS.
0,6996 Grm. Substanz gaben 0,5390 Grm. HgS.
0,2091 Grm. Substanz gaben 0,2156 Grm. AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:	
Hg	66,23	66,41	66,43 %
Cl	25,47	25,49	—.

Ich habe auch ein Quecksilberbromiddoppelsalz von dem gewöhnlichen Grenztypus bekommen, nämlich:

$(C_2H_5)_3SBr + 6HgBr_2$. Schmelzp. 169°.

06089 Grm. Substanz gaben 0,3628 Grm. HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	50,87	51,28 %.

Quecksilbercyaniddoppelsalze der Typen $RCN + 2Hg(CN)_2$ und $RCl + 2Hg(CN)_2$ habe ich früher (l. c.) beschrieben.

Doppelsalze von Thetinchloriden.

Folgende Grenztypensalze sind dargestellt worden:

$(CH_3)_2(CO_2H.CH_2.)SCl + 6HgCl_2$ wird unter sehr variirenden Verhältnissen erhalten. Das Dimethylthetinsalz bildet leichtlösliche grosse Krystalle vom Schmelzp. 185°—190°; es krystallisirt aus der Salzsäurelösung unverändert aus.

0,9378 Grm. Substanz gaben 0,7326 Grm. HgS.
0,3041 Grm. Substanz gaben 0,3186 Grm. AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	67,34	67,35 %
Cl	25,87	25,91 „.

$(CH_3)(C_2H_5)(CO_2H.CH_2.)SCl + 6HgCl_2$. Wohl ausgebildete Krystalle.

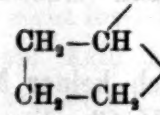
0,7797 Grm. Substanz gaben 0,6056 Grm. HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	66,82	66,96 %.

$(C_2H_5)_2(CO_2H.CH_2.)SCl + 6HgCl_2$. Kleine Krystalle.

0,8285 Grm. Substanz gaben 0,6332 Grm. HgS.
0,9132 Grm. Substanz gaben 0,7010 Grm. HgS.

	Berechnet:	Gefunden:	
Hg	66,26	65,90	66,18 %.



$S(CH_3)Cl + 6HgCl_2$. Kleine Rhomboëder.

0,8400 Grm. Substanz gaben 0,6463 Grm. HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	66,55	66,35 %.

Die Zersetzung dieser Grenztypensalze durch Aether hat nicht verfolgt werden können, weil sie in den untersuchten

Fällen zu klebrigen Massen zerflossen. Die niederen Doppelsalze, welche ich dargestellt habe, gehören zum völlig abweichenden Typus

$$R_2S\begin{matrix}CH_2—CO_2HgCl\\Cl + 2HgCl_2\end{matrix}.$$ [1])

Quecksilberchloriddoppelsalze methyl- oder äthyl-substituirter Ammoniumchloride sind von Topsöe [2]) untersucht und zwar so vollständig, dass ich bei einer neuen Untersuchung über dieselben Doppelsalze keine neuen darstellen konnte (mit Ausnahme einiger vom Typus $RCl + HgCl_2$). Dagegen müssen einige der von ihm angegebenen Formeln abgeändert werden, was besonders vom höchsten Doppelsalztypus gilt, welchem Topsöe die Formel $RCl + 5HgCl_2$ gegeben hat. Topsöe, dessen Untersuchung hauptsächlich in krystallographischer Hinsicht vorgenommen wurde, stellte diese höchsten Doppelsalze durch langsame Abkühlung warmer Lösungen dar; es scheint, dass man in dieser Art nicht so sicher von niederen Doppelsalzen reine Grenztypensalze bekommen kann, da Topsöe's Grenztypensalze bald einen Gehalt von $6HgCl_2$, bald von $5HgCl_2$ oder noch weniger zeigen, was jedoch in einigen Fällen auf einem von Topsöe unbeachteten Krystallwassergehalt beruht. Topsöe giebt in der That nur mit vielem Bedenken der Formel $RCl + 5HgCl_2$ den Vorzug (dass alle diese höchsten Doppelsalze demselben Typus angehören, schliesst er wegen ihrer Isomorphie). — Es kann gar kein Zweifel obwalten, dass die Grenztypensalze dieser substituirten Ammoniumchloride demselben Typus angehören, wie die mit ihnen isomorphen Grenztypensalze der Sulfinchloride; sowohl meine Analysen als noch sicherer die quantitativen Verhältnisse beim Abbau durch Aether sprechen bestimmt hierfür.

Methylammoniumchlorid giebt nach keiner Methode ein höheres Doppelsalz als $(CH_3)H_3NCl + 2HgCl_2$; dieses zeigte gegen reinen Aether die für ein Doppelsalz von diesem Typus sehr hohe Tension 0,044.

---

[1]) Ber. 31, 3290.

[2]) Oversigt over K. D. Vidensk. Selsk. Forhandl. 1882.

Dimethylammoniumchlorid giebt auch kein Grenztypensalz; das höchste Doppelsalz, welches schon von Topsöe beschrieben ist, hat nicht die von ihm aufgegebene Formel $2RCl + 5HgCl_2$, sondern ist

$$(CH_3)_2H_2NCl + 3HgCl_2 + H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden von T.:	
Hg	65,75	65,9	65,9 %
Cl	27,23	27,2	26,95 „
H_2O	1,97	—	—.

Eine Probe verlor nach Topsöe 1,67% über Schwefelsäure eine andere hielt sich über Chlorcalcium unverändert. — Ich fand, dass 10,77 Grm. ziemlich langsam über Schwefelsäure 0,2261 Grm. = 2,10% H_2O verloren.

Analyse mit dem Rückstand:

0,7856 Grm. Substanz gaben 0,6137 Grm. HgS.

Berechnet für $C_2H_8NCl + 3HgCl_2$:	Gefunden:
Hg 67,08	67,31 %.

Die rückständige Masse von der Zusammensetzung $RCl + 3HgCl_2$ gab an Aether 1 Mol. $HgCl_2$ ab; die Tension scheint nicht niedriger als diejenige des freien Sublimats zu sein, wiewohl sie bedeutend langsamer den Gleichgewichtswerth erreicht. Durch Ausschütteln frisch dargestelltes $RCl + 2HgCl_2$ nahm aus einer gesättigten Sublimatlösung nichts auf. Als $RCl + 3HgCl_2 + H_2O$ mit reinem Aether geschüttelt wurde, wurden beinahe äquivalente Mengen $HgCl_2$ und H_2O abgegeben, indem in 5 Ccm. 0,3472 Grm. $HgCl_2$ und 0,0240 Grm. H_2O (wie gewöhnlich aus dem Lösungsvermögen für freies Sublimat bestimmt) enthalten waren, das Molekülverhältniss $HgCl_2 : H_2O = 0{,}93 : 1$.

Es steht fest, dass aus $RCl + 3HgCl_2 + H_2O$ durch Wasserwegnahme kein Doppelsalz $RCl + 3HgCl_2$ von nachweisbar niedrigerer Tension als freies Sublimat entstehen kann; ob man annehmen darf, dass die wasserfreie Masse aus einer Mischung von $RCl + 2HgCl_2$ und $HgCl_2$ oder aus einem Doppelsalze $RCl + 3HgCl_2$ von einer Tension nicht niedriger als diejenige des freien Sublimats und daher auch nicht stabil besteht, mag dahingestellt sein. — Das Doppelsalz $RCl + 2HgCl_2$ zeigt

gegen reinen Aether die Tension 0,008 und geht in $RCl + HgCl_2$ von völlig minimaler Tension über.

Trimethylammoniumverbindungen.

$(CH_3)_3HNCl + 6HgCl_2 + H_2O$. Das Krystallwasser ging langsam im Exsiccator weg.

Wasserbestimmung: 15,107 Grm. verloren 0,1650 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	1,03	1,09 %
Hg	68,99	—
Cl	26,50	—.

$(CH_3)_3HNCl + 6HgCl_2$.

0,7273 Grm. Substanz gaben 0,5897 Grm. HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	69,71	69,90 %.

Zwei Analysen Topsöe's (eine mit „bei 30° getrocknetem", eine mit „über Chlorcalcium getrocknetem" Doppelsalz) stimmten auf die letztere Formel, indem 69,6 bezw. 69,4% Hg gefunden wurde, eine mit „über Schwefelsäure unverändertem" Doppelsalz stimmte auf die Krystallwasser-Formel, indem 69,05% Hg und 26,3% Cl gefunden wurde.

Das wasserfreie Grenztypensalz gab in einer Stufe 4 Mol. $HgCl_2$ mit der Tension 0,098 gegen reinen Aether ab; 3 Grm. verloren 1,883 Grm. $HgCl_2$ anstatt ber. für 4 Mol. $HgCl_2$ 1,890 Grm. Das entstandene Doppelsalz $RCl + 2HgCl_2$ zeigte gegen reinen Aether die hohe Tension von etwa 0,032.

Tetramethylammoniumverbindungen.

$(CH_3)_4NCl + 6HgCl_2$. Schon Topsöe's Analysen stimmen auf dieser Formel, indem er 69,05, 69,1, 69,2% Hg, anstatt 69,15% fand.

$RCl + 6HgCl_2$. 3 Grm. 1 Mol. $HgCl_2 = 15{,}61\% = 0{,}4683$ Grm.

Concentration	Von neuem Aether aufgenommen	Totalmenge $HgCl_2$
0,0835	—	0,5010
0,0855	—	0,9374
0,0818	0,0809	1,5844
0,0753	0,0737	2,1738
(0,0505)	0,0356	2,3519
(0,0163)	0	—.

Das Grenztypensalz gab also in einer Stufe 2,3519 Grm. $HgCl_2$ anstatt ber. für 5 Mol. $HgCl_2$ 2,3415 Grm. ab; das rückständige Salz $(CH_3)_4NCl + HgCl_2$ enthielt 52,75, anstatt 52,56% Hg. Ich habe S. 434 gezeigt, dass das Sinken der Tension gegen das Ende der Stufe nur auf Reactionsverlangsamung, nicht auf der Existenz etwa eines Doppelsalzes mit $2HgCl_2$ beruht, sowie S. 442, dass die Tension des Grenztypensalzes, welche gegen reinen Aether 0,046 ist, auch bei sehr langem Schütteln völlig constant bleibt.

Diäthylammoniumverbindungen.

$(C_2H_5)_2H_2NCl + 6HgCl_2 + H_2O$. Den Krystallwassergehalt des höchsten Doppelsalzes haben weder Topsöe noch ich in den früheren Publicationen beobachtet. Das krystallwasserhaltende Doppelsalz ist mit den übrigen Grenztypensalzen völlig isomorph; es verlor kein Wasser im Exsiccator. Topsöe fand bei der Analyse 68,5 und 68,4% Hg. Ich fand:

0,5067 Grm. Substanz gaben 0,4030 Grm. HgS.
0,5159 Grm. Substanz gaben 0,4100 Grm. HgS.

	Berechnet:	Gefunden:	
Hg	68,43	68,57	68,51 (68,5 u. 68,4 nach T.)

Das Doppelsalz verlor sein Krystallwasser bei 75°, indem es während der ersten 8 Stunden 12 Mal so viel an Gewicht abnahm, wie während der nächsten 8 Stunden. Die wasserfreie Masse enthielt 69,40 anstatt 69,14% Hg; sie nahm an feuchter Luft sehr langsam Wasser auf, nach mehreren Wochen hatten 3,5077 Grm. 0,0295 Grm. H_2O anstatt ber. für 1 Mol. 0,0364 Grm. aufgenommen. Die wassfreie Masse enthält jedoch kein Doppelsalz $RCl + 6HgCl_2$, wenigstens keins von niederer Tension als freies Sublimat; sie zeigte gegen reinen Aether die Tension 0,204, welche identisch mit derjenigen des freien Sublimats ist, aber bei weitem langsamer erreicht wurde und ging in einer Stufe, wie auch das krystallwasserhaltige Grenztypensalz, in das Doppelsalz $RCl + 3HgCl_2$ über, indem 4 Grm. 1,8453 anstatt 1,8732 Grm. $HgCl_2$ verloren.

Bei der Ausschüttelung des krystallwasserhaltenden Grenztypensalzes mit verschiedenen Proben Aether wurden interessante Verhältnisse beobachtet, welche zeigen, dass weder $HgCl_2$

noch H_2O unabhängig abgegeben werden können, dass also weder ein Doppelsalz $RCl + 6HgCl_2$ noch ein niederes, krystallwasserhaltendes Doppelsalz sich ausscheiden kann, sondern, dass das Abbauen immer an die Bedingung geknüpft ist, dass (wie bei $(CH_3)_2H_2NCl + 3HgCl_2 + H_2O$) für jede Menge H_2O eine bestimmte Menge $HgCl_2$ abgegeben wird, hier pro Molekül H_2O 3 Mol. $HgCl_2$; die gefundenen Werthe sind jedoch ein wenig zu klein. So wurde mit wasserhaltenden Aetherpröbchen folgende Tabelle erhalten.

Anfänglicher H_2O-Gehalt	$HgCl_2$ gelöst	Lösungsvermögen für $HgCl_2$	H_2O-Gehalt nach dem Schütteln also	H_2O aufgenommen	Molekularverhältniss H_2O:$HgCl_2$
0	0,1643	0,2312	0,0041	0,0041	1 : 2,7
0,0069	0,1524	0,2738	0,0108	0,0039	1 : 2,6
0,0139	0,1569	0,3173	0,0176	0,0035	1 : 2,9
0,0208	0,1726	0,3601	0,0250	0,0042	1 : 2,7
0,0277	0,1860	0,4004	0,0319	0,0042	1 : 2,9

Ungeachtet des sehr verschiedenen Lösungsvermögens der verschiedenen Aetherproben für Sublimat war die aufgenommene Menge Quecksilberchlorid fast dieselbe.

In derselben Weise, als reiner Aether mit dem krystallwasserhaltigen Doppelsalz geschüttelt wurde, nahm es, wie gesagt, 0,0041 Grm. H_2O auf (Lösungsvermögen 0,2312 Grm. $HgCl_2$); als es dagegen mit trockenem Aether, welcher schon 0,1613 Grm. $HgCl_2$ enthielt, geschüttelt wurde, nahm es, wiewohl ein Quecksilberchloridgehalt das Lösungsvermögen für Wasser erhöht, dennoch weniger Wasser auf. Die entstandene Lösung mit 0,2078 Grm. $HgCl_2$ (gelöst also 0,0465 Grm. $HgCl_2$) enthielt nach Sättigung mit Sublimat 0,2192 Grm., was einem Wassergehalt von etwa 0,0022 Grm. entspricht. (Dies ist noch doppelt so viel, als der Quecksilberchloridaufnahme entspricht, das Doppelsalz war wohl anfänglich nicht frei von Feuchtigkeit.)

Sowohl $RCl + 6HgCl_2 + H_2O$ als die wasserfreie Substanz gehen in einer Stufe in $RCl + 3HgCl_2$, dieses weiter in $RCl + HgCl_2$ über; ein Doppelsalz $RCl + 2HgCl_2$ wurde auf

keine Weise erhalten; die Tension von $RCl + 3HgCl_2$ gegen reinen Aether hält sich auch bei wochenlangem Schütteln constant bei 0,040; auch Zusatz von „Samen“ von $(CH_3)_2H_2NCl + 2HgCl_2$ bewirkt kein Ansteigen der Tension. $RCl + HgCl_2$, das aus einer über $RCl + 3HgCl_2$ gesättigten (wasserhaltenden) Lösung nichts aufnimmt, nimmt aus einer stärkeren Lösung schnell Quecksilberchlorid auf. — 3 Grm. $RCl + 6HgCl_2 + H_2O$ (ber. für $3HgCl_2$ 1,3905 Grm., für $5HgCl_2$ 2,3175 Grm.) gaben in einer Stufe 1,387 Grm., in der nächsten 0,929 Grm. $HgCl_2$ (Summe 2,316 Grm.) ab. Das rückständige Salz $RCl + HgCl_2$ enthielt 52,52 anstatt 52,63 % Hg.

Topsöe hat zwei verschiedenartig krystallisirende Doppelsalze $(C_2H_5)_2H_2NCl + 3HgCl_2$ dargestellt (wegen eines Rechenfehlers giebt er die Formel $2RCl + 5HgCl_2$ für sie an); alle von mir dargestellten Substanzen von dieser Zusammensetzung haben gleiche Tension gezeigt.

Triäthylammoniumverbindungen.

$(C_2H_5)_3HNCl + 6HgCl_2$. Schon Topsöe's Analyse stimmte auf diese Formel, indem er 68,2 % anstatt 68,05 % Hg fand.

$RCl + 6HgCl_2$. 2 Grm. 1 Mol. $HgCl_2 = 15{,}37\,\% = 0{,}3074$ Grm.

Concentration	Von neuem Aether gelöst	Totalmenge $HgCl_2$
0,1242	—	0,6210
0,1261	—	1,0059
(0,0626)	0,0414	1,2545
(0,0201)	0	—.

Berechnet für 4 Mol. $HgCl_2$ 1,2296 Grm. Das Grenztypensalz ging also in einer Stufe in $RCl + 2HgCl_2$ über. Die Tensionen gegen reinen Aether waren für $RCl + 6HgCl_2$ 0,071, für $RCl + 2HgCl_2$ etwa 0,002.

Tetraäthylammoniumverbindungen.

Die Verhältnisse bei diesen Verbindungen sind schon S. 438 ausführlich dargelegt, so dass ich hier nur einige Zahlen mitzutheilen brauche.

$(C_2H_5)_4NCl + 6HgCl_2$.

0,6367 Grm. Substanz gaben 0,4969 Grm. HgS.
0,5166 Grm. Substanz gaben 0,4026 Grm. HgS.
0,5363 Grm. Substanz gaben 0,4157 Grm. HgS.
0,5443 Grm. Substanz gaben 0,4246 Grm. HgS und 0,1054 Grm. $[(C_2H_5)_4N]_2PtCl_6$.

	Berechnet:	Gefunden:			
Hg	67,00	67,27	67,18	66,83	67,24 %
$(C_2H_5)_4NOl$	9,23	9,60	—	—	—.

Topsöe fand nur 65,7% Hg. — Topsöe beschreibt weiter die Verbindungen $RCl + 3HgCl_2$, $RCl + 2HgCl_2$, $RCl + HgCl_2$, welche ich alle wiedergefunden habe; ein von ihm als zweifelhaft erwähntes, schon von Hofmann angegebenes Doppelsalz $2RCl + 5HgCl_2$ habe ich nie bekommen können.

$RCl + 6HgCl_2$. 3 Grm. 1 Mol. $HgCl_2 = 15,13\% =$ 0,4539 Grm.

Concentration	Von neuem Aether gelöst	Totalmenge HgCl
0,0342	—	0,3000
0,0346	—	0,7511
0,0335	0,0332	1,2145
0,0327	0,0323	1,4433
0,0314	0,0308	1,6569
0,0310	0,0303	1,7505
(0,0187)	0,0133	1,8436
(0,0069)	0,0005	—
0,0049*	0,0009	—.

Berechnet für 4 Mol. $HgCl_2$ 1,8156 Grm. Dass das kleine Sinken der Tensionen gegen das Ende der Stufe nicht auf der Anwesenheit von $RCl + 3HgCl_2$ beruht, ist sicher, denn dieses hat eine sehr langsam erreichte Tension, die nur halb so gross wie diejenige des Grenztypensalzes ist. Dasselbe Ergebniss wurde bei anderen Versuchen beobachtet (auch mit „Samen" von $RCl + 3HgCl_2$). Analyse des entstandenen Doppelsalzes $(C_2H_5)_4NCl + 2HgCl_2$:

0,7860 Grm. Substanz gaben 0,5132 Grm. HgS.
0,5413 Grm. Substanz gaben 0,3541 Grm. HgS.

	Berechnet:	Gefunden:	
Hg	56,57	56,29	56,40 %.

Wie oben (S. 438) erwähnt, werden bei langsamer geleiteten Ausschüttelungen Massen von variirendem aber höherem Quecksilbergehalt bekommen.

Analyse mit $(C_2H_5)_4NCl + 3\,HgCl_2$ aus Wasserlösung.

0,7404 Grm. Substanz gaben 0,5265 Grm. HgS und 0,2554 Grm. $[(C_2H_5)_4N]_2PtCl_6$.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	61,32	61,30 %
$(C_2H_5)_4NCl$	16,92	17,10 „.

Phenyltrimethylammoniumverbindungen.

$(C_6H_5)(CH_3)_3NCl + 6\,HgCl_2$. Die Schwerlöslichkeit des niederen Salzes macht die Reindarstellung etwas schwierig. Das Grenztypensalz zeigte gegen reinen Aether die Tension 0,069 und gab in einer Stufe 5 Mol. $HgCl_2$ ab, indem 2,3 Grm. 1,7746 Grm. $HgCl_2$ anstatt 1,7340 Grm. verloren. Das rückständige Salz $RCl + HgCl_2$ enthielt 45,20% Hg, anstatt ber. 45,37%.

Grenztypensalze analoger Basen mit para-ständigem Brom, Jod oder Methyl in der Phenylgruppe habe ich nicht rein darstellen können, sei es, dass solche nicht existiren, oder wegen der Schwerlöslichkeit niederer Doppelsalze.

Phenyläthylisopropylammoniumverbindungen.

$(C_6H_5)(C_2H_5)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)CH.\Big)HNCl + 4\,HgCl_2$. Aethylisopropylanilin (Siedepunkt ca. 220°, spec. Gew. 0,9343 bei 15°, das in schönen rothen, sich bei 186° zersetzenden Krystallen anschiessende Chloroplatinat enthielt 26,48 anstatt 26,47% Pt) wurde in Salzsäure gelöst, in niedriges Quecksilberchloriddoppelsalz verwandelt und dann nach der gewöhnlichen Methode für das höchste Doppelsalz verarbeitet. Das Doppelsalz fiel in feinen voluminösen, bei 137°—140° schmelzenden Nadeln aus.

0,7892 Grm. Substanz gaben 0,5737 Grm. HgS.
0,5482 Grm. Substanz gaben 0,3977 Grm. HgS.
0,5729 Grm. Substanz gaben 0,5734 Grm. AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:	
Hg	62,36	62,67	62,54 %
Cl	24,90	24,75	—.

$RCl + 4HgCl_2$. 2 Grm. 1 Mol. $HgCl_2 = 21{,}1\,\%$ = 0,422 Grm.

Concentration	Von neuem Aether gelöst	Totalmenge $HgCl_2$
0,0908	—	—
0,0904	0,0890	0,375
0,0906	0,0908	0,647
0,0890	0,0874	0,999
(0,0677)	0,0549	1,320.

Das Doppelsalz ging also in einer Stufe in $RCl + HgCl_2$ über.

In der Litteratur der späteren Jahren werden mehrere complicirte Doppelsalze organischer Basen beschrieben, über welche ich jedoch hier kein vollständiges Verzeichniss zu geben bezwecke. So beschrieben Klingenstein und Baumann[1]) zwei Doppelsalze $RCl + 5HgCl_2$, eines $RCl + 6HgCl_2$, wo R verschiedene Glyoxalidinbasen sind. Ladenburg[2]) beschreibt Doppelsalze einer Menge Piperidinalkine, Piperidine und Piperideine, nämlich 3 des Typus $RCl + 3HgCl_2$, 2 des Typus $RCl + 4HgCl_2$, 1 Doppelsalz $RCl + 4^1/_2 HgCl_2$, 6 Doppelsalze $RCl + 5HgCl_2$, 9 Doppelsalze $RCl + 6HgCl_2$ und eines vom Typus $RCl + 7HgCl_2$; in manchen Fällen ist ein Gehalt an Krystallwasser beobachtet. Wir beobachten auch hier die Bestrebung organischer Basen, Quecksilberchloriddoppelsalze sehr hoher Typen zu geben, dagegen sind hier die höchsten Doppelsalze in gewissem Gegensatz zu meinen Beobachtungen von sehr variirenden Typen. In der That sind diese Doppelsalze nur zum Charakterisiren der Basen dargestellt, und es ist wohl nicht völlig ausgeschlossen, dass eine erneute Untersuchung einige der angegebenen Formeln etwas modificiren würde; ich kann hier nur hervorheben, dass die Zusammensetzung und das Verhalten ähnlicher Doppelsalze auch ein selbständiges Interesse besitzen.

Von den Chloriden einwerthiger unorganischer Basen sind wohl mehrere des Typus $RCl + 2HgCl_2$ beschrieben, noch höhere dagegen nur von Ammonium und Cäsium.

---

[1]) Ber. **31**, 1173.

[2]) Ann. Chem. **301**, 117 und **304**, 54.

(Schluss folgt.)

Pyknometer;

von

Robert Leimbach.

Es wird jedenfalls schon von manchem und vor allem von dem technischen Chemiker, der häufig das specifische Gewicht von Flüssigkeiten zu bestimmen hat, als Mangel der gebräuchlichen Pyknometer empfunden worden sein, dass die Einstellung des Flüssigkeitsniveaus auf die Marke bei bestimmter Temperatur einen ziemlichen Aufwand von Zeit und Mühe fordert.

Durch die nachstehend in ihrer Anwendung beschriebenen Apparate glaube ich diesem Mangel abgeholfen zu haben, ohne dass die Genauigkeit der Bestimmungen gelitten hat.

Pyknometer I (s. Fig.) D.R.G.M. Nr. 167111 besteht aus einem Glasgefäss (*a*) von etwa 10 Ccm. Inhalt, in das von oben durch einen Tubus ein in denselben eingeschliffenes Thermometer eingeführt werden kann. Ist das Glasgefäss mit der Flüssigkeit, deren Gewicht bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Volumen ermittelt werden soll, gefüllt, und wird das Thermometer eingesetzt, so steigt die Flüssigkeit durch eine oben seitlich angebrachte, kapillare Röhre empor und durch die gerade durch Bohrung (*c*) eines Zweiweghahnes in ein halbkugeliges, dicht über dem Hahn angeschmolzenes Gefäss (*b*). Nachdem dann der Apparat langsam, damit das Thermometer sicher folgen kann, auf die gewünschte Temperatur gebracht ist, wird der Zweiweghahn in die in der Figur angegebene Stellung gedreht. Dadurch wird ein stets gleiches Flüssigkeitsvolumen abgetrennt; der Weg nach *b* ist verschlossen, dafür aber der Flüssigkeit die Möglichkeit geboten, sich durch die zweite, schiefe Durchbohrung des Glashahns nach dem in dem einen

Flügel desselben befindlichen Hohlraum (*d*) auszudehnen bezw. von dort Luft nachzusaugen. Nun wird aus Gefäss *b* die überschüssige Flüssigkeit mittelst Filtrirpapier, wenn nöthig unter Verwendung von etwas Lösungsmittel, entfernt, und das Pyknometer auf einer genauen Wage gewogen. Die Ermittelung des specifischen Gewichts ergiebt sich dann wie gewöhnlich aus dem Vergleich des Gewichts der Flüssigkeit mit dem Gewicht des gleichen Volumens Wasser von derselben Temperatur.

Die Handhabung des Apparates ist die denkbar einfachste, wie auch seine Reinigung keinerlei Schwierigkeit verursacht. Dass der Apparat nicht besonders zerbrechlich ist, geht daraus hervor, dass ich bereits mehrere Hundert Bestimmungen seit mehr denn Jahresfrist mit einem und demselben gemacht habe. Ueber seine Genauigkeit, die natürlich neben Sorgfalt bei den Bestimmungen vor allem eine tadellose Anfertigung des Apparates durch den Glasbläser zur Bedingung hat, geben einige unten folgende Daten Aufschluss.

Pyknometer II (s. Figur) beruht im Grunde auf demselben Princip wie Pyknometer I, und hat dieselben Vortheile wie jenes vor ähnlichen Apparaten voraus, nur soll es zur Untersuchung geringer Flüssigkeitsmengen dienen, und darum wurde von dem Zweiweghahn abgegangen und ebenso auch auf das eingeschliffene Thermometer verzichtet. Dieses Pyknometer besteht aus einer U-Röhre von 1—2 Ccm. Inhalt, in deren beide Schenkel nahe an den Enden einfach durchbohrte Glashähne eingeführt sind. Nachdem die Flüssigkeit bei Offenstellung beider Hähne eingefüllt ist, wird Hahn *a* geschlossen, das Gefäss über *a* gereinigt und der Apparat auf die erforderliche Temperatur gebracht, darauf wird Hahn *b* geschlossen und Hahn *a* sofort wieder geöffnet, damit sich die Flüssigkeit dahin ausdehnen kann; das Gefäss über *b* wird entleert und gereinigt und das Pyknometer zur Wägung gebracht. Dieses Pyknometer kann entweder am Draht aufgehängt gewogen werden, oder es ist mit einem leichten Fuss versehen wie in der Figur.

Bei kühler Witterung lässt sich nach meinen Beobach-

tungen das specifische Gewicht auf die vierte Decimale genau bestimmen, wenn man es nicht mit besonders flüchtigen Substanzen zu thun hat wie Chloroform, bei wärmerem Wetter schwanken die Resultate um einige Stellen in der vierten Decimale. Ist man gezwungen, an heissen Tagen Bestimmungen zu machen, so empfiehlt es sich, die Glashähne ganz leicht einzufetten und, bis man zur Wägung kommt, das Pyknometer mit einem Korkstopfen locker zu verschliessen.

Die Resultate der Auswägungen eines Pyknometers I mit Wasser von 15° waren folgende:

33,7534 Grm., 33,7531 Grm., 33,7532 Grm.

Da diese Unterschiede für die Zahl des spec. Gew. erst Aenderungen in der fünften Decimale bewirken, können sie hier nicht in Betracht kommen.

Für ein Pyknometer II mit Wasser von 15° wurde zwei Mal das Gewicht 12,3346 Grm. gefunden.

Spec. Gew. eines Neroliöles mit I bestimmt = $0{,}87009/_{15°}$
mit II bestimmt = $0{,}87012/_{15°}$
Spec. Gew. eines Cognacöles mit I bestimmt = $0{,}87858/_{15°}$
mit II bestimmt = $0{,}87863/_{15°}$.

Für ein Lavendelöl wurden bei verschiedener Lufttemperatur bis zu + 25° folgende Resultate erhalten:

Mit Pyknometer I spec. Gew. = $0{,}8940/_{15°}$, $0{,}8942/_{15°}$, $0{,}8938/_{15°}$, $0{,}8939/_{15°}$, $0{,}8939/_{15°}$ und mehrere Tage danach: $0{,}8941/_{15°}$, $0{,}8940/_{15°}$, $0{,}8941/_{15°}$.

Mit Pyknometer II an verschiedenen Tagen und bei verschiedenen Aussentemperaturen:

$0{,}8940/_{15°}$, $0{,}8940/_{15°}$, $0{,}8941/_{15°}$, $0{,}8941_{15°}$.

Die Anfertigung und den Vertrieb dieser Apparate habe ich der Firma M. Kaehler und Martini, Berlin, übertragen, die sich auch Pyknometer I hat schützen lassen.

Leipzig, September 1902.

Zur Constitutionsfrage der primären Dinitrokohlenwasserstoffe;

von

Giacomo Ponzio.

Herrn Scholl, der sich mit den secundären Dinitrokohlenwasserstoffen befasst hat, scheinen meine Zweifel über die gebräuchliche Formel $R.CH(NO_2)_2$ der primären Dinitrokohlenwasserstoffe, Zweifel, welche ich schon vor einem Jahre in meiner Mittheilung „Ueber Phenyldinitromethan“[1]) ausgesprochen und welche durch die Resultate meiner letzten, unlängst publicirten Arbeit „Ueber die Reduction der primären Dinitrokohlenwasserstoffe mit Aluminiumamalgam“[2]) bestätigt werden, völlig grundlos zu sein.

Herr Scholl sagt, aus der Thatsache, dass die secundären Dinitrokohlenwasserstoffe zwei NO-Gruppen enthalten, weil sie als Oxydationsprodukte der Pseudonitrole entstehen:

$$R_2.C\begin{matrix}NO_2\\NO\end{matrix} \xrightarrow{O} R_2.C\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix},$$

sei zu schliessen, dass auch die primären Dinitrokohlenwasserstoffe zwei Nitrogruppen enthalten.

Diese Schlussfolgerung ist augenscheinlich grundlos; denn wenn man auch annehmen wollte (was ich hier nicht discutiren will), dass die secundären Dinitrokohlenwasserstoffe, mit welchen ich mich niemals beschäftigt habe, zwei NO-Gruppen enthalten, so ist man doch noch nicht zu der Annahme berechtigt, dieselbe Structur auch für die primären anzunehmen, welche letztere keine Beziehung zu den Pseudonitrolen haben.

Die Thatsache ferner, dass bei der Reduction der primären Dinitrokohlenwasserstoffe Aldoxime gebildet werden, kann durch verschiedene Formeln erklärt werden, ohne dass man noth-

---

[1]) Gazz. chim. 31, II, 133 (1901).

[2]) Dies. Journ. [2] 65, 197 (1902).

wendig die Anwesenheit von zwei Nitrogruppen annehmen muss.

Endlich ist die Gleichartigkeit im Verhalten zwischen secundären und primären Dinitrokohlenwasserstoffen keine so vollständige, um daraus eine Gleichartigkeit in ihrer Constitution unvermeidlich ableiten zu können; die Thatsache allein, dass nur diese letzteren fähig sind, Salze zu bilden, genügt an und für sich, um die verschiedene Structur derselben zu beweisen.

Turin, Universitätslaboratorium, October 1902.

Zur Richtigstellung;

von

J. Kondakow.

Im Octoberhefte der Berichte von Schimmel & Co. dieses Jahres ist zum Referat meiner Abhandlung „Synthesen unter Einwirkung von Zinkchlorid in der hydroaromatischen Reihe“ [1]) folgende Bemerkung gemacht (S. 96). „Wir wollen hier daran erinnern, dass Zinkchlorid als Ersatz für Schwefelsäure bei dem Bertram'schen Hydratationsverfahren schon vor Jahren von Ertschikowsky angewandt worden ist.[2])

In diesen Worten des Referenten ist augenscheinlich betont, dass das von mir für die Synthesen in der hydroaromatischen Reihe angewandte Verfahren nicht neu ist und nicht mir gehört, sondern Ertschikowsky, und zweitens eine Modification des Bertram'schen Verfahrens vorstellt. Zur Vermeidung derartiger irrthümlicher Erörterungen in der Zukunft halte ich es für nothwendig, aus der citirten Abhandlung von

---

[1]) Dies. Journ. [2] 65, 201 (1902).

[2]) Journal d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 28, 132 (1896), Referat Bull. soc. Chim. III, 16, 1584 (1896).

Ertschikowsky folgende Stelle anzuführen, welche über die Addition von Essigsäure zum Pinen unter Mitwirkung von Zinkchlorid handelt .... „es war erwünscht, die Addition von Essigsäure zum Pinen unter Bedingungen auszuführen, welche möglichst ungünstig für die Isomerisation war d. h. bei gewöhnlicher Temperatur und in möglichst kurzer Zeit. Und da bei Bouchardat und Lafont die Reaction zwischen Pinen und Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur sich ein halbes Jahr hinzieht, so wurde, um die Zeit abzukürzen, ohne die Temperatur zu erhöhen, beschlossen, mit Wissen von S. L. Kondakow zu versuchen, die Reaction in Gegenwart von Zinkchlorid auszuführen.“ Diese Stelle aus der Abhandlung von Ertschikowsky beseitigt, wie ich glaube, jeden Zweifel an der Rechtmässigkeit meines Verfahrens. Zur Zurechtstellung des zweiten Theiles erinnere ich daran, dass die erste Veröffentlichung über meine Entdeckung der Synthesen unter Einwirkung von Zinkchlorid von mir am 18. Mai 1891 gemacht wurde; das Patent für das Verfahren von Bertram wurde am 12. April 1892, bezw. 24. Februar 1893 genommen.

Dorpat, 13./26. October 1902.

Ueber Orangenblüthenöl II;

von

Albert Hesse und Otto Zeitschel.

In unserer ersten Mittheilung über das Orangenblüthenöl [1]) haben wir über vergleichende Untersuchungen der verschiedenen zur Gewinnung des Orangenblüthenriechstoffes in Betracht kommenden Verfahren berichtet. Diese Untersuchungen waren, wie die meisten Studien über die ätherischen Oele, mit Handelsprodukten angestellt, deren Reinheit durch die betreffenden Lieferanten garantirt war. Es war interessant, an selbst dargestellten Präparaten die Untersuchung zu controlliren, um das Vertrauen in die erlangten Resultate zu bekräftigen.

Bei der letzten Orangenblüthenernte im Mai und Juni 1902 hat nun der eine (Hesse) von uns Gelegenheit gehabt, am Produktionsort Grasse in dem dortigen Laboratorium der Firma Heine & Co. mit einigen nach den neuesten Erfahrungen der Firma construirten Extractions- und Destillationsapparaten Versuche anzustellen. Die dabei erhaltenen Präparate wurden im Leipziger Laboratorium der genannten Firma von uns untersucht.

Bevor wir die erhaltenen Resultate beschreiben, schicken wir einige Bemerkungen über die

Orangenblüthenernte [2])

voraus. Dieselbe erstreckt sich von Anfang Mai bis in die erste Woche des Juni. In unmittelbarer Nähe von Grasse werden grosse Quantitäten der Orangenblüthe nicht producirt, vielmehr werden die in der Frühe gepflückten Blüthen, in Säcke verpackt, von den Bauern aus ziemlich weiten Ent-

[1]) Dies. Journ. [2] 64, 245.

[2]) Auch an dieser Stelle möchten wir Herrn Honoré Guichard, Mitinhaber der Firma Schmoller & Bompard in Grasse, unseren Dank für seine freundlichen Mittheilungen aussprechen.

fernungen herbeigebracht. Ein beträchtlicher Theil der Produktion wird auch an anderen Orten des Departement des Alpes maritimes, z. B. in Cannes verarbeitet.

Die Pomadenfabrikation, d. h. die Maceration der Orangenblüthen mit warmem Fett, findet gewöhnlich in den ersten Wochen der Ernte statt, wo die Blüthe sehr fein riecht aber nicht so ölreich ist wie später. Die Angaben über Ausbeuten bei den verschiedenen Verfahren sind daher nur dann vergleichbar, wenn die zu vergleichenden Operationen in der gleichen Periode der Ernte stattfinden.[1]) Das Verfahren der Maceration, die eigentliche Pomadenfabrikation, welche in Grasse seit ca. 100 Jahren in dieser Weise ausgeübt wird, kann hier nicht näher beschrieben werden. Es sei auf Publikationen a. a. O. hingewiesen.[2])

Gegen Mitte Mai ergeben die Blüthen ca. 1‰ Neroliöl oder mehr bei der Dampfdestillation. Alsdann erst beginnt die Hauptarbeit der Orangenblüthensaison. Die Blüthen kommen an jedem Tag in solchen Massen in die Fabrik, dass zu deren Bewältigung die Destillationsapparate bis weit in die Nacht hinein, oft die ganze Nacht hindurch in Thätigkeit sein müssen, eine grosse Anforderung an Fabrikant und Arbeiter. Das bei einer normalen Ernte insgesammt zur Verarbeitung gelangende Quantum Blüthen wird auf 2,5—3 Millionen Kilo-Grm. geschätzt. In diesem Jahre sollen aber nur $1^1/_2$ Millionen Kgrm. geerntet sein.

Unsere Untersuchungen über das Orangenblüthenöl haben wir noch nicht vollständig nach allen Richtungen hin abschliessen können. Wir veröffentlichen dennoch im Folgenden die bisher erhaltenen Resultate, weil wir durch den Austritt

---

[1]) Leider konnten in diesem Jahre die beabsichtigten Parallelversuche am Anfang, in der Mitte und am Ende der Ernte getrennt nicht vorgenommen werden. Zweifellos würde man interessante Aufschlüsse über die Veränderung des Oelgehaltes der Blüthe nnd der Eigenschaften des Oeles im Verlaufe der Ernte dabei erhalten haben. Diese Versuche sollen im nächsten Jahre angestellt werden.

[2]) Passy, Revue scientif. [4] 7, 577, 613 (1897); Rouché, Revue gén. des Sc. 1897, 570, 624, 653; Theulier, Revue gén. de Chim. pure et appl. 4, 250 (1901).

des einen von uns (Hesse) aus der Industrie die begonnenen Studien nicht mehr gemeinsam fortsetzen können.

Unsere Mittheilungen zerfallen in folgende Abschnitte:

A) Untersuchungen über die Destillation der Orangenblüthe.

I. a) Eigenschaften und b) Zusammensetzung des im Destillationswasser nicht gelösten Antheiles des Destillates: **Neroliöl.**

II. a) Eigenschaften und b) Bestandtheile des im Wasser gelösten Oeles: **Orangenblüthenwasseröl.**

B) Untersuchungen über die Extraction der Orangenblüthe mit flüchtigen Lösungsmitteln: **Orangenblüthenextractöl.**

A) Destillation.

Ueber das Neroliöl, eins der wichtigsten Hülfsmittel des Parfümeurs, ist in den letzten Jahren eine Reihe von Abhandlungen erschienen, die sich theils auf die Feststellung der physikalischen Eigenschaften eines echten Orangenblüthendestillats, theils auf die Ermittelung der Bestandtheile des Neroliöls erstreckt haben. Zur ersten Kategorie gehören die Untersuchungen von Charabot und Pillet[1]), durch welche die Constanten echter Oele festgelegt und der Nachweis von Verfälschungen durch Petitgrainöl ermöglicht worden ist. Bei den Ernten 1899—1901 sind in gleicher Weise von anderen französischen Chemikern die Eigenschaften echter Neroliöle ermittelt worden.[2])

Mit der Zusammensetzung des Neroliöls haben sich zuerst Tiemann und Semmler[3]) beschäftigt. Sie fanden in

[1]) Bull. soc. chim. [3] **19**, 853 u. **21**, 71; Centralblatt **1898**, II, 1270 u. **1899**, I, 527.

[2]) Vgl. die Mittheilungen von Jancard und Satie, Bull. soc. chim. [3] **23**, 605 u. **25**, 934; Centralblatt **1900**, II, 377 u. **1901**, II, 1309; Theulier, Bull. soc. chim. [3] **25**, 762; Chem. Centralblatt **1901**, II, 637.

[3]) Ber. **26**, 2711 (1893).

dem von ihnen untersuchten Oel, dessen Eigenschaften sie nicht angeben, u. A. ca. 40 % Linalylacetat. Nach den angegebenen Untersuchungen, die wir unten bestätigen, enthält echtes Neroliöl niemals mehr, als ca. 16 %—17 % Ester. Das von Tiemann und Semmler untersuchte Oel muss daher stark mit Petitgrainöl, welches 50 %—60 % Ester enthält, versetzt gewesen sein, so dass die Untersuchungsresultate von Tiemann und Semmler über die wirkliche Zusammensetzung des Neroliöls nichts aussagen.

Ueber einen wesentlichen Bestandtheil des Neroliöls, den Anthranilsäuremethylester, wurde zuerst von Walbaum[1]) und wenig später von H. und E. Erdmann[2]) berichtet. In unserer ersten Mittheilung haben wir angegeben, dass im Wasseröl Geraniol, Phenyläthylalkohol und Phenylessigsäure vorkommen. Ferner hat der eine von uns[3]) über die Gegenwart von Indol im Riechstoff der Orangenpomade berichtet. Bei Beginn der folgenden Untersuchung waren daher als Bestandtheile des Orangenblüthenöls Anthranilsäuremethylester, Geraniol, Phenyläthylalkohol und Phenylessigsäure, sowie das Vorkommen von Indol in der Pomade bekannt.

Im Begriff, die Resultate unserer Untersuchung der Oeffentlichkeit zu übergeben, erfahren wir aus dem letzten Geschäftsbericht (Oktober 1902) der Firma Schimmel u. Co., dass eine Publikation über die in dem Laboratorium dieser Firma gemachten Untersuchungen des Neroliöls zu erwarten ist. In ihrer vorläufigen Mittheilung sagt genannte Firma, dass der Nachweis von Pinen, Camphen, Dipenten, l-Linalool und d-Terpineol gelungen ist, und dass die Gegenwart eines Aldehyds, wahrscheinlich Decylaldehyds, sowie Ester der Phenylessigsäure und Benzoësäure wahrscheinlich gemacht worden ist.

Wie wir im weiteren Verlauf dieser Arbeit darlegen werden, war uns der Nachweis der meisten dieser Bestandtheile lange vor dieser Mittheilung ebenfalls gelungen. Wir haben noch andere, darunter einige in ätherischen Oelen bisher noch nicht aufgefundene Verbindungen im Neroliöl

[1]) Dies. Journ. [2] 59, 350 u. Ber. 32, 1512 (1899).
[2]) Ber. 32, 1213 (1899). [3]) A. Hesse, Ber. 32, 2612 (1899).

nachgewiesen, und wir haben auch, soweit dieses möglich war, der Ermittlung der quantitativen Verhältnisse der Bestandtheile des Neroliöls unsere Aufmerksamkeit gewidmet.

I. Neroliöl.

a) Eigenschaften des echten Neroliöls.

Im Auftrage der Firma Heine u. Co. wurden im Mai und Juni dieses Jahres von der Firma Schmoller u. Bompard in Grasse in Gegenwart des einen von uns 30361 Kgrm. Orangenblüthen in der in modern eingerichteten Fabriken üblichen Weise destillirt, d. h. die Blüthen wurden mit Wasser bedeckt und durch Heizen des Doppelmantels der Blase mit Dampf (nicht mit freiem Feuer nach der veralteten Methode) das Oel abdestillirt. Erhalten wurden 34,7 Kgrm. Neroliöl und 30361 Kgrm. Orangenblüthenwasser.

Tabelle I. Neroli-Destillation. Ernte 1902.

Datum	Ausbeute ‰	Spec. Gew. bei 15°	Opt. Drehung	*V. Z.*	Estergehalt %	Anthranilsäureester %	Löslichkeit in Alkohol von 80 %	Wetter
21. V.	1,125	0,8742	+4° 54′	22,90	8,0	0,60	lösl. in 1,2 Vol. Trübung bei Zusatz v. 5 Vol.	veränderlich
22. V.	1,144	0,8740	+4° 15′	42,28	14,8	—	—	Regen
23. V.	1,080	0,8738	+4° 00′	34,16	11,95	—	lösl. in 1,2 Vol. Trübung bei Zusatz v. 6 Vol.	veränderlich
25. V.	1,196	0,8725	+4° 48′	34,27	12,0	0,485	—	schön
26. V.	1,111	0,8740	+4° 00′	47,43	16,6	—	—	schön
27. V.	1,186	0,8733	+4° 10′	42,75	14,9	—	lösl. in 1,3 Vol. Trübung bei Zusatz von 4,5 Vol.	schön
28. V.	1,111	0,8735	+4° 15′	37,70	13,2	—	—	schön
29. V.	1,204	0,8735	+4° 25′	38,36	13,45	—	—	schön
30. V	1,168	0,8735	+4° 15′	34,90	12,2	0,505	—	schön
31. V.	1,093	0,8740	+4° 30′	36,50	12,75	—	lösl. in 1,3 Vol. Trübung bei Zusatz von 4,3 Vol.	wolkig
1. VI.	1,110	0,8737	+4° 45′	35,28	12,35	—	—	wolkig
4. VI.	1,122	0,8730	+4° 48′	40,54	14,2	0,35	lösl. in 1,0 Vol. Trübung bei Zusatz v. 6 Vol.	—

Die Eigenschaften und die Ausbeuten der an den einzelnen Tagen gewonnenen Neroliöle sind in der Tabelle I (Seite 485) zusammengestellt.

Wie diese Tabelle zeigt, sind die Unterschiede der an den einzelnen Tagen destillirten Oele nicht bedeutend: das spec. Gewicht schwankt nur zwischen 0,8725 und 0,8742, die Verseifungszahlen, bezw. der Estergehalt zeigen, mit einer Ausnahme, ebenfalls keine grossen Differenzen, und die optische Drehung ist constant wenig höher als + 4°. Auch der Gehalt der einzelnen Oele an Anthranilsäuremethylester ist ungefähr derselbe wie früher[1]) angegeben und wie auch von anderer Seite[2]) bestätigt worden ist. Höchstens liesse sich aus den in der Tabelle angegebenen Zahlen eine geringere Esterzahl im Anfang (vielleicht durch das regnerische Wetter bedingt) und eine Abnahme des Anthranilsäuremethylestergehaltes gegen Ende der Ernte constatiren. Zu weitergehenden Schlüssen auch bezüglich des Einflusses der Witterung reicht das Material nicht aus und müssen dazu Beobachtungsreihen von mehreren Jahren vorliegen.

Im Wesentlichen finden wir die Resultate der oben angeführten, früheren Untersuchungen bestätigt, so dass die

Constanten eines normalen Neroliöls

wie folgt angenommen werden können:

Spec. Gew. bei 15° 0,870—0,875; opt. Drehung + 2° 50′ bis + 6°, Verseifungszahl: 35—45, entsprechend 12—15 % Linalylacetat; Acetylzahl: 160 = 35—38 % Alkohole im ursprünglichen Oel; Gehalt an Anthranilsäuremethylester: 0,5 % bis 0,7 %; löslich in 1—2 Volumen 80 procent. Alkohol; bei den meisten Oelen tritt bei Zusatz von 4—6 Volumen-Theilen 80 procent. Alkohols eine Trübung ein, bewirkt durch paraffinartige Ausscheidungen (Aurade).

b) Die Zusammensetzung des echten Neroliöls.

Unsere Untersuchungen über die Bestandtheile des Neroliöls, welche wir vor mehreren Jahren bereits begonnen haben, zeigten uns, dass die Zusammensetzung desselben eine sehr

[1]) Hesse u. Zeitschel, a. a. O.
[2]) Theulier, a. a. O.

complicirte ist und dass es, trotz sehr sorgfältiger Destillation und Anwendung von wirksamen Fractionirungsmethoden, sehr schwer gelingt, einheitliche Bestandtheile herauszufractioniren. Ganz besonders schwer ist die Trennung der Ester von den Alkoholen, da, wie unsere unten angegebenen Resultate zeigen, neben den Estern von Terpenalkoholen auch freie Alkohole von gleichem Siedepunkt vorkommen.

Es war uns aber ganz besonders wünschenswerth, das Verhältniss der Alkohole zu den Estern einerseits im Neroliöl, andererseits im Orangenblüthenwasseröl so genau, wie nur eben möglich, kennen zu lernen. Denn diese Kenntniss ist für das Studium der Entwicklung der Ester aus den Alkoholen beim Weiterleben der Pflanze und natürlich auch für die Synthese eines dem Naturprodukt möglichst ähnlichen Oels aus den analytisch ermittelten Bestandtheilen von grosser Bedeutung.

Zweifellos gewinnt man aber über die Zusammensetzung von ätherischen Oelen nur ein ganz ungenaues, häufig direct unrichtiges Resultat, wenn man, wie es bei den meisten Untersuchungen der esterhaltigen Oele bisher geschah, entweder das Oel von vornherein verseift, und nun einerseits Alkohole, andererseits Säuren nachweist, und wenn man dann behauptet, die Ester jener Säuren und jener Alkohole, die man zufällig isolirt hat, oder die etwa in grösserer Menge in den Verseifungsprodukten vorhanden sind, bilden Bestandtheile des untersuchten Oels. Bessere Resultate erhält man schon, wenn man Fractionen verseift. Aber auch in diesem Falle kann man getäuscht werden, wenn man aus den ermittelten Spaltungsprodukten, ohne Rücksicht auf die quantitativen Verhältnisse zu nehmen, Schlüsse auf die Gegenwart eines Esters zieht. Eine Fraction enthalte z. B. gleiche Theile eines Acetats und eines mit dem Acetat gleich siedenden Alkohols. Beim Verseifen der Fractionen erhält man in dem neutralen Antheil der Verseifung grössere Mengen des freien Alkohols, man wird diesen leichter isoliren können, und der falsche Schluss auf die Gegenwart des Esters dieses Alkohols ist gemacht.

Nach der Isolirung einiger Bestandtheile des echten Neroliöls haben wir aus diesen Gründen Versuche gemacht, in

ähnlicher Weise, wie dies früher[1]) beschrieben ist, einige Bestandtheile direct zu ermitteln, oder wenigstens den Estergehalt der Fractionen so anzureichern, dass eine unzweideutige Charakterisirung möglich war.

Da es sich beim Neroliöl nicht um Ester aromatischer Alkohole handelt, welche, wie das citirte Beispiel beweist, quantitativ isolirt werden können, so haben wir nicht so glatte Resultate erlangt, aber immerhin sind wir unter genauer Beobachtung der quantitativen Resultate zu sicherer Aufklärung über die Esterverhältnisse gelangt, als das bisher in solchen Fällen üblich war.

Von der Annahme ausgehend, dass der Ester eines Alkohols gegen Oxydationsmittel beständiger sein würde, als der freie Alkohol, haben wir das früher mit so gutem Erfolg angewandte Permanganat und auch andere milder wirkende Oxydationsmittel auf synthetisch hergestellte Gemische von Terpenalkoholen und deren Estern unter den verschiedensten Bedingungen einwirken lassen, wir haben die von Wallach[2]) untersuchte Einwirkung von Natriumdraht auf Terpineol, das von Tiemann[3]) eingehend untersuchte Verhalten von Linalool gegen Natrium unter vielfacher Abänderung der Versuchsbedingungen und unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit studirt, um durch Ausscheiden von Alkoholen auf diesem Wege eine Anreicherung der Fractionen an Estern zu erzielen, leider mit wenig Erfolg. Dagegen können wir die Angaben von Stephan[4]), dass man primäre und secundäre Alkohole von tertiären, auf Grund ihres Verhaltens gegen Phtalsäureanhydrid trennen kann, bestätigen. Wir haben diese Reaction häufig angewandt, und haben auch gefunden, dass die Essigester von Terpenalkoholen beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid im wesentlichen intact bleiben, wie z. B. folgender Versuch beweist:

30 Grm. eines Gemenges von 30 % Geraniol mit 70 % Geranylacetat wurde nach dieser Methode mit 15 Grm. Phtalsäureanhydrid und

---

[1]) A. Hesse, Ber. 32, 775, und Hesse u. Zeitschel, Ber. 34, 297 (1900).

[2]) Ann. Chem. 230, 267.

[3]) Ber. 31, 838 (1898).

[4]) Dies. Journ. [2] 60, 248.

15 Grm. Benzol auf dem Wasserbade erwärmt. Zurückgewonnen: 6 Grm. Anhydrid und ca. 20 Grm. Ester mit einem Estergehalt von ca. 90 %. Aus dem bei der Reaction entstehendem Phtalester wurden 6 Grm. reines Geraniol regenerirt. Ganz ähnlich verliefen Versuche mit Citronellol und Acetaten.

Diese Methode erweist sich demnach als brauchbar zur Anreicherung einer Esterfraction, welche freie primäre oder secundäre Alkohole enthält. Zur Entfernung von freiem Geraniol aus Estergemischen wurde auch die bekannte Reaction mit Chlorcalcium benutzt, und wir können hinzufügen, dass auch Phenyläthylalkohol eine Chlorcalciumverbindung giebt, und sich diese Reaction sehr gut zur Isolirung dieses Alkohols und Trennung desselben von Estern und auch anderen Alkoholen verwerthen lässt.

16 Grm. Phenyläthylalkohol wurden mit geglühtem Chlorcalcium verrieben, wobei starke Erwärmung stattfand; nach mehreren Stunden wurde das nicht in Reaction getretene Oel mit trocknem Petroläther ausgewaschen.

Erhalten: 0,25 Grm. Oel. Durch Zersetzen der Chlorcalciumverbindung mit Eiswasser wurden erhalten: 14,6 Grm. reiner Phenyläthylalkohol.

Insbesondere die Combination dieser verschiedenen Methoden hat, wie weiter unten gezeigt wird, zu guten Resultaten geführt.

Zum

Ausgangsmaterial

für die folgenden Untersuchungen benutzten wir 2 Kgrm. Neroliöl von der Ernte des Jahres 1901, welches, wie seine Eigenschaften zeigten und wie uns von der Lieferantin des Oeles, der Firma Schmoller u. Bompard in Grasse noch ausdrücklich bestätigt worden war, zweifellos ein echtes Neroliöl war. Es zeigte ein spec. Gewicht von 0,874 bei 15°, optische Drehung + 4° 40′; Verseifungszahl: 47,7 = 16,7 % Linalylacetat; Acetylzahl 162,4. Die

Entfernung des Anthranilsäuremethylesters

nahmen wir in 4 Portionen mit je 500 Grm. Oel in der früher[1]) beschriebenen Weise vor. Wir bemerken gleich hier,

[1]) Hesse u. Zeitschel, Ber. 34, 297 (1901); dies. Journ. [2] 64, 246 (1901).

dass es uns nicht gelang, nach dieser Behandlung in dem sorgfältig fractionirten Antheilen des anthranilesterfreien Oels noch Anthranilsäuremethylester nachzuweisen. Wie wir auch a. a. O.[1]) darlegten, lässt die Methode die anderen Bestandtheile des zur Untersuchung angewandten Oels völlig intact, so dass eine Entfernung des Anthranilsäuremethylesters vor der Fractionirung von Vortheil ist. Trotz dieser Behandlung erhielten wir bei der Destillation Fractionen, welche deutlich fluorescirten. Ueber den Bestandtheil, welcher diese Fluorescenz bewirkt, wird demnächt berichtet werden.

Aus den bei dieser Fällung erhaltenen Daten berechnen wir (a. a. O.) einen Gehalt des Oels von 0,49 % bis 0,50 % Anthranilsäuremethylester.

Zur Entfernung der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure wurden die Aetherlösungen in der Kälte mit halbnormaler alkoholischer Kalilauge bis zur Rothfärbung von Phenolphtaleïn versetzt, die gesammten ätherischen Lösungen sofort mit Wasser ausgeschüttelt, wodurch neben der Schwefelsäure geringe Mengen freier organischer Säuren und Phenole erhalten wurden. Wir konnten in diesen alkalischen Ausschüttelungen *Palmitinsäure* nachweisen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösungen mit Sulfat und der sorgfältigen Abdestillation des Aethers zeigte das anthranilsäuremethylesterfreie Neroliöl folgende Eigenschaften: spec. Gewicht 0,874; optische Drehung + 4° 36′; Verseifungszahl: 35,2 = 12,3 % Linalylacetat. Die Verseifungszahl des Rohöls rührt also zum Theil von der Gegenwart freier Säuren und Phenole her.

Nach dieser Vorbehandlung wurde das Oel einer sehr häufigen, sorgfältigen

Fractionirung

im Vacuum unterworfen, welches anfänglich 15 Mm., später 4—5 Mm. betrug, wobei die zunächst übergehenden Antheile mit einem gut wirkenden Eiskühler aufgefangen wurden. Bei den letzten Fractionirungen wurden die Kohlenwasserstofffractionen (Siedepunkt bis ca. 185°) unter Atmosphärendruck,

[1]) Ber. 35, 2357 (1902).

die höher siedenden Antheile bei einem möglichst constant bei 25 Mm. gehaltenem Vacuum destillirt. Das nach ca. 15 maliger

Tabelle II.

a	b	c	d	e	f	g	h	i
Nr.	Druck	Siedepunkt	Gewicht der Fractionen absolut Grm.	Gewicht der Fractionen pro 1° geht über Grm.	Spec. Gew. bei 15°	Opt. Drehung	*V. Z.*	% Linalylacetat
1	Atmosphärendruck 764 Mm.	— 164°	17,85	—	0,866	−24° 52′	—	—
2		164°—165,5°	74,20	49,5	0,867	−20° 00′	2,73	0,95
3		165,5°—167°	83,20	55,7	0,864	−12° 15′	—	—
4		167°—169°	79,55	39,8	0,861	+ 1° 00′	—	—
5		169°—172°	62,20	10,4	0,854	+19° 00′	—	—
6		172°—174°	58,45	23,1	0,833	+35° 45′	—	—
7		174°—176°	68,55	34,3	0,830	+47° 15′	2,47	0,80
8		176°—178°	47,80	23,9	0,836	+48° 13′	—	—
9		178°—181°	35,40	11,8	0,836	+42° 30′	—	—
10		181°—185°	12,60	3,1	0,840	+28° 17′	5,65	1,95
11		185°—190°	2,70	0,5	—	+17° 50′	—	—
12	25 Mm.	— 98°	47,0	—	0,864	— 2° 50′	—	—
13	„	98°—99°	154,1	154,1	0,867	— 5° 08′	—	—
14	„	99°—100°	278,2	278,2	0,868	— 5° 30′	5,85	2,0
15	„	100°—103°	42,1	14,0	0,871	— 5° 00′	13,1	4,6
16	„	103°—108°	19,6	3,9	0,877	— 4° 00′	—	—
17	„	108°—111°	10,1	3,4	0,900	— 1° 00′	90,7	31,7
18	„	111°—114°	7,0	2,3	0,907	+ 1° 34′	—	—
19	„	114°—115°	124,9	124,9	0,912	+ 2° 20′	200,1	70,0
20	„	115°—116°	7,2	7,2	0,914	+ 3° 36′	—	—
21	„	116°—118°	7,4	3,8	0,912	+ 3° 20′	179,1	62,7
22	„	118°—122°	15,3	3,8	0,909	+ 3° 16′	148,9	52,1
23	„	122°—127°	18,8	3,8	0,902	+ 1° 00′	94,0	32,9
24	„	127°—130°	34,0	11,3	0,901	— 1° 24′	120,6	42,2
25	„	130°—132°	28,8	14,4	0,907	— 1° 32′	169,8	59,4
26	„	132°—134°	22,3	11,15	0,913	— 0° 22′	205,8	72,0
27	„	134°—140°	13,8	2,3	0,913	+ 1° 13′	210,9	73,8
28	„	140°—150°	9,8	1,0	0,904	+ 5° 20′	—	—
29	„	150°—162°	16,0	1,3	0,889	+11° 33′	40,85	14,3
30	„	162°—164°	20,6	10,3	0,882	+13° 02′	—	—
31	„	164°—165°	85,9	85,9	0,881	+13° 17′	18,0	6,3
32	„	165°—167°	18,2	9,1	0,877	+11° 30′	—	—
33	„	167°—175°	9,8	1,9	0,883	+ 4° 17′	8,76	3,06
34	„	175°—184°	13,9	1,5	0,888	+ 4° 44′	—	—
35	„	184°—187°	31,5	10,5	0,893	+ 0° 18′	9,1	3,2

Fractionirung erhaltene Schlussresultat der Destillation ist aus der (S. 491) abgedruckten Tabelle II ersichtlich.

Wir bemerken zu den in der Columne d angegebenen Zahlen, dass sie die wirklich am Ende der Fractionirung erhaltenen Mengen bedeuten. Abgesehen von Verharzung und den normalen Destillationsverlusten, hat ein Abgang an Material durch Ermittelung der Eigenschaften, insbesondere von Verseifungszahlen, welche zur Controlle der Wirkung der Fractionirung häufig gemacht wurden, stattgefunden. In der Columne c ist die bei dem betreffenden Druck pro 1 Grad übergehende Menge (aus der in Columne d angegebenen Gewichtsmenge berechnet) angegeben. Diese Zahlen geben ein deutliches Bild, in welchen Fractionen sich die Bestandtheile angereichert haben. Wir unterlassen eine eingehende Besprechung dieser Tabelle und ihrer einzelnen Daten und theilen im Folgenden die von uns in den Fractionen nachgewiesenen Bestandtheile nach Klassen geordnet mit.

1. *Kohlenwasserstoffe.*

Diese für den Geruchswerth des Oels nicht wichtigen Antheile wurden von uns bisher noch wenig untersucht. Wir wiesen

Camphen

in der Fraction 2 nach dem von Bertram und Walbaum[1]) angegebenen Verfahren nach. Es gelang nicht, den Schmelzpunkt des bei der Hydratisirung erhaltenen und durch den Phtalsäureester gereinigten Isoborneols über 200° hinauszubringen trotz mehrfacher Umkrystallisation.[2])

Nach der oben erwähnten Mittheilung der Firma Schimmel u. Co. sind im Neroliöl l-Pinen und Dipenten enthalten. Von Erdmann[3]) wurde ein Paraffin C_{27} nachgewiesen. Wir haben dieses Produkt in den Destillationsrückständen des Neroliöls gleichfalls nachweisen können. Zur Reinigung wurde es auf Thontellern mit Alkohol gewaschen und aus Essigäther um-

[1]) Dies. Journ. [2] 49, 1 (1894).

[2]) Die gleiche Beobachtung wurde von Schimmel u. Co. (a. a. O.) berichtet.

[3]) Ber. 32, 1214 (1899).

krystallisirt, woraus es in weissen, atlasglänzenden Blättchen, Schmelzp. 54°, erhalten wurde. Zweifellos ist dieses Paraffin mit dem in der Litteratur mehrfach erwähnten, beim Abkühlen des Oels oder beim Lösen in Alkohol sich ausscheidenden Nerolicampher oder Aurade, dem früher eine wesentliche Wirkung im Geruch des Neroliöls zugeschrieben wurde, welches aber geruchlos ist, identisch.

Also sind bis jetzt 4 Kohlenwasserstoffe des Neroliöls bekannt. Die Eigenschaften der Kohlenwasserstofffractionen, insbesondere das niedrige spec. Gew. (vgl. Tabelle Fractionen 6—9) deuten auf die Gegenwart aliphatischer Terpene hin.

2. *Terpenalkohole und deren Ester.*

Die grossen Fractionen 12—14 (mindestens 30 % des Gesammtöls) bestehen fast vollständig aus

l-Linalool,

zu dessen Identificirung wir 150 Grm. der Fraction 14 zur Zerstörung der geringen, darin noch enthaltenen Estermenge mit 3,5 Grm. Kali und 35 Grm. Alkohol 1/4 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmten[1]), und aus den Verseifungslaugen nach dem Verdünnen mit Wasser ca. 147 Grm. Oel mit einem spec. Gew. 0,8665 und einer opt. Drehung $-5°\ 24'$ mit Aether extrahirten und zweimal bei 25 Mm. Druck fractionirten. Es wurden folgende Fractionen aufgefangen:

1.	bis 97,5°:	15 Grm.	sp. Gew. bei 15°	0,8650,	opt. Drehung:	$-5°\ 30'$
2.	97,5—98:	23,3 „	„ „	0,8655,	„ „	$-5°\ 25'$
3.	98 —98,3:	36,6 „	„ „	0,8657,	„ „	$-5°\ 40'$
4.	98,3—98,5:	42,5 „	„ „	0,8665,	„ „	$-5°\ 30'$
5.	98,5—99:	21,7 „	„ „	0,8667,	„ „	$-5°\ 34'$
6.	Rest:	6,0 „	„ „	0,896,	„ „	—.

10 Grm. der Fraction 3, bei gewöhnlichem Druck destillirt, gingen bei 197°—197,7° unter 738 Mm. Druck über.

0,1553 Grm. Substanz gaben 0,4429 Grm. CO_2 u. 0,1602 Grm. H_2O.
0,1620 Grm. Substanz gaben 0,4623 Grm. CO_2 u. 0,1678 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O$:	Gefunden:	
C = 77,9	77,78	77,83 %
H = 11,7	11,46	11,51 „.

[1]) Verseifungsversuche haben uns gezeigt, dass hierbei das Linalool nicht wesentlich angegriffen wird.

Bei der Acetylirung von 20 Grm. der Fraction 2 wurden 20,95 Grm. Ester mit einer Verseifungszahl 202,1 = 70,7 % Linalylacetat erhalten.

Die übrigen Fractionen wurden vereinigt und durch Behandeln mit Phtalsäureanhydrid auf die Gegenwart primärer Alkohole erfolglos untersucht. Dann wurde der bei diesen Versuchen regenerirte Alkohol in 200 Grm. Petroläther gelöst, durch Behandeln mit 18 Grm. Natriumdraht unter Evacuiren in die Natriumverbindung und diese mit Phtalsäureanhydrid in das phtalestersaure Salz übergeführt. Der aus diesem durch Ausäthern der wässrigen Lösung gereinigten Salz durch Verseifen mit alkoholischem Kali regenerirte freie Alkohol zeigte einen Siedep. 198°, ein spec. Gew. von 0,866 und eine opt. Drehung von ca. — 6°.

0,1860 Grm. Subst. gaben 0,5290 Grm. CO_2 und 0,1956 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O$:	Gefunden:
C = 77,9	77,57 %
H = 11,7	11,68 „.

Bei der Einwirkung von Phenylisocyanat wurde Diphenylharnstoff gewonnen. Nach dem Verfahren von Tiemann[1]) wurde der Alkohol in Terpinhydrat übergeführt. Neben festem Terpinhydrat, Schmelzpunkt 116°—117°, wurden dabei reichliche Mengen eines nicht krystallisirenden Oels isolirt, welches ein spec. Gew. 0,881 bei 15° und optische Drehung + 0° 20′ zeigte.

Aus den vorstehenden Untersuchungen ergiebt sich, dass ca. 30 % des Neroliöls aus freiem l-Linalool bestehen. Das von uns isolirte Linalool hat Eigenschaften, die von den bisher für Linalool angegebenen Daten etwas abweichen.[2]) Insbesondere ist das spec. Gew. niedriger. Wir erinnern aber daran, dass von Theulier[3]) aus dem ätherischen Oel aus bois de rose femelle ein Linalool mit fast gleichem spec. Gewicht isolirt ist. Wir constatirten gleichfalls, dass das Linalool aus diesem ätherischen Oel, welches fast nur aus Linalool besteht, dieselben physikalischen und chemischen Eigenschaften zeigte, wie das von uns aus Neroliöl isolirte, abgesehen vom Drehungsvermögen, welches beim Linalool aus dem bois de rose femelle — 18° 04′ betrug.

Neuerdings ist von Barbier[4]) die Behauptung aus-

---

[1]) Ber. 28, 2137 (1895).

[2]) Stephan, dies. Journ. [2] 58, 110 (1899).

[3]) Revue gén. de la Chimie pure et appl. 3, 262 (1900).

[4]) Compt. rend. 132, 1048; Centralbl. 1901, I, 1227 und Bull. soc. chim. [3] 25, 828; Centralbl. 1901, II, 885.

gesprochen worden, dass Linalool ein mit Geraniol stereoisomerer, inactiver, primärer Alkohol sei, und dass das bisher als Linalool betrachtete Produkt ein Gemenge von Linalool mit Myrcenol, Terpineol und einem Aether $C_{10}H_{18}O$ sei. Nach den oben beschriebenen Reinigungsversuchen glauben wir unser Linalool und auch das aus dem bois de rose femelle erhaltene identische, für einheitliche, von dem 15—20 Grad höher siedenden Alkoholen Terpineol und Myrcenol sicher freie Verbindungen betrachten zu können. Da sich beide Alkohole auch bei den Oxydationen zu Citral identisch verhielten, das Drehungsvermögen bei den verschiedenen Reinigungsversuchen constant blieb, so können wir uns der Ansicht Barbier's nicht anschlisssen, dass das eigentliche Linalool inactiv sei, sondern müssen, bis weitere Beweise vorliegen, Linalool nach wie vor für einen optisch activen Terpenalkohol ansehen, dessen Drehungsvermögen deshalb nicht constant ist, weil in den verschiedenen Oelen, in denen Linalool bisher nachgewiesen ist, wechselnde Mengen von l- und d-Linalool vorkommen. (Siehe auch weiter unten).

Ausser freiem Linalool ist im Neroliöl eine procentual weit geringere Menge

Linalylacetat

enthalten. Die Gegenwart dieses Esters ist zwar schon von Tiemann und Semmler (a. a. O.) behauptet worden. Tiemann und Semmler haben ca. 40% dieses Esters isolirt; da sogar die Analyse der von ihnen untersuchten Fraction ziemlich gut stimmt, so muss der aus dem Oel herausfractionirte Ester sogar ziemlich hochprocentig gewesen sein. Der von ihnen angegebene Siedepunkt deutet aber gar nicht auf Linalylacetat, sondern auf Geranylacetat hin, welches reichlich im Petitgrainöl vorkommt. Das Neroliöl von Tiemann und Semmler muss aus diesen und den oben (S. 483) angegeben Gründen sehr stark mit Petitgrainöl versetzt gewesen sein.

Zum

Nachweis des Linalylacetats

benutzten wir die einheitlich siedende Fraction 19 vom Siede-

punkt 114°—115° bei 25 Mm. Druck. Wie die Esterbestimmungen dieser und der benachbarten Fractionen zeigen, war es gelungen, in dieser Fraction den Estergehalt bis auf 70% anzureichern. Aber alle Mittel, denselben noch höher zu bringen, waren erfolglos. Die Erklärung dafür liegt darin, dass in dieser und den benachbarten Fractionen sich freies Terpineol befindet, welches fast denselben Siedepunkt hat, wie Linalylacetat.

Zunächst wurden einige Gramm dieser Fraction mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat acetylirt. Das Acetylprodukt hatte ein spec. Gew. von 0,911, opt. Drehung + 7° 32′ und eine Verseifungszahl 185,9 = 65%. Durch das Acetyliren war also der Estergehalt nicht höher geworden, sondern sogar niedriger. Diese Thatsache und das gleichzeitig eintretende Höherwerden der Rechtsdrehung beweist, dass beim Acetyliren ein Theil des vorher vorhandenen Esters zersetzt worden ist, und dass ein stark rechts drehender Bestandtheil noch in dieser Fraction enthalten sein muss. Oxydationsversuche mit dieser Fraction und andere Versuche, den Estergehalt anzureichern, gaben kein klares Resultat. Es blieb daher nichts anderes übrig, als die Fraction zu verseifen und die Spaltungsprodukte zu untersuchen.

100 Grm. der Fraction 19 wurden mit 25 Grm. KOH (Theorie 20 Grm.) und 125 Grm. Alkohol ¼ Stunde lang gekocht. Das erhaltene neutrale Oel, 84,6 Grm., zeigte das spec. Gew. 0,889 und opt. Drehung — 2° 22′. Die Verseifungslauge wurde nach der Entfernung einer geringen Menge von Phenolen concentrirt, mit Phosphorsäure angesäuert und mit Dampf destillirt. Von dem auf 1500 Ccm. verdünnten Destillat verbrauchten 100 Ccm. 46,04 Ccm. $\frac{n}{2}$ KOH. 100 Ccm. wurden neutralisirt und mit Silbernitratlösung gefällt. Das gefällte Silbersalz war essigsaures Silber, wie folgende Analyse beweist.

0,3340 Grm. Substanz gaben 0,2154 Grm. Silber = 64,96%.

Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$: 64,67% Ag.

Nach diesem Versuche sind also bei der Verseifung von 100 Grm. der 19. Fraction 20,72 Grm. Essigsäure entstanden. Da diese Zahl mit der theoretisch aus der Verseifungszahl berechneten (21,4 Grm.) übereinstimmt, so ist im wesentlichen nur Essigsäure vorhanden.

Das bei der Verseifung erhaltene neutrale Oel wurde dreimal im Vacuum durchfractionirt, wobei sich ergab, dass ein Gemenge eines links drehenden mit einem stark rechts drehenden Körper vorlag. Die stark rechts drehenden Fractionen erstarrten in Kältemischung, und liess sich aus den-

selben krystallisirendes

Rechts-Terpineol

ausscheiden. Der Siedepunkt desselben lag bei 115°—116° unter 25 Mm. Druck, der Schmelzpunkt bei 34,5°—35°, das spec. Gew. war 0,940 bei 15° und die opt. Drehung: + 31° 30′.

Nach dem Ausfrieren wurde dreimal fractionirt, wobei folgende Fractionen aufgefangen wurden:

98°–100° = 23,0 Grm.,	sp. Gew. bei 15° = 0,8675,	opt. Dr. =	— 15° 38′
100°–101° = 14,5 „	„ = 0,8725,	„ =	— 13° 42′
101°–103° = 8,8 „	„ = 0,8765,	„ =	— 11° 22′
103°–106° = 6,7 „	„ = 0,8825,	„ =	— 7° 38′
106°–110° = 4,9 „	„ = 0,902,	„ =	+ 4° 36′
110°–113° = 5,9 „	„ = 0,919,	„ =	+ 18° 00′
113°–118° = 9,6 „	„ = 0,930,	„ =	+ 26° 10′
118°–126° = 2,0 „	„ = 0,929,	„ =	+ 24° 10′.

Die letzten Antheile erstarrten wiederum in der Kältemischung und konnten im Ganzen 6,5 Grm. krystallisirtes Terpineol, welches nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther bei 34,5°—35° schmolz, ausgefroren werden. Mit dem bekannten krystallisirten Terpineol des Handels war es, abgesehen von dem stärkeren Drehungsvermögen, identisch.

0,1697 Grm. Substanz gaben 0,4831 Grm. CO_2 u. 0,1775 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O$:	Gefunden:
C = 77,9	77,64 %
H = 11,7	11,62 „.

Das aus dem krystallisirten Terpineol dargestellte

Terpinylphenylurethan

zeigte den Schmelzp. 111°. Der Schmelzpunkt änderte sich nicht beim Verreiben mit dem Phenylurethan aus krystallisirtem Terpineol des Handels.

Wie sich aus der oben mitgetheilten Destillationstabelle ergiebt, besteht der grössere Theil des durch Verseifen der Fraction 19 gewonnenen Produktes aus l-Linalool. Die Identificirung desselben erfolgte durch die physikalischen und geruchlichen Eigenschaften, Acetylirung u. s. w. Die constant zwischen 198,2°—198,5° siedende Fraction ergab bei der Analyse folgende Resultate:

0,1313 Grm. Substanz gaben 0,3750 Grm. CO_2 und 1370 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O$:	Gefunden:
C = 77,9	78,07 %
H = 11,7	11,62 „.

Auffallend ist die bedeutend stärkere Linksdrehung des aus dem Acetat gewonnenen Linalools dem freien (siehe oben)

Linalool gegenüber. Man muss daraus schliessen, dass das freie Linalool in den Fractionen 13 und 14 ein Gemenge von überwiegend l- mit weniger d-Linalool ist.

Da der Siedepunkt der Fraction 19 mit dem des Linalylacetates übereinstimmt, die Gegenwart des weit höher siedenden Terpinylacetats ausgeschlossen ist, so besteht die Fraction 19 aus ca. 70% Linalylacetat und ca. 30% freiem Terpineol, was auch durch die analytischen Daten, sowie durch die Drehungsvermögen der verseiften und nicht verseiften Fraction bestätigt wird.

In analoger Weise, wie die Fraction 19 wurden auch die kleinen Zwischenfractionen 14—18 untersucht, welche sich, wie schon die Eigenschaften, insbesondere die Siedepunkte, die Estergehalte, und die Mengenverhältnisse andeuten, als Gemische von freiem Linalool mit Terpineol und Linalylacetat herausstellten. Auch aus diesen Fractionen wurden beim Verseifen rechtsdrehende, terpineolartig riechende Antheile isolirt, welche aber nicht zum Erstarren zu bringen waren.

Die nun folgenden Fractionen 20—27 des Neroliöls enthalten zunächst fallende, dann wieder steigende Mengen Ester. Wie wir im Folgenden nachweisen werden, bestehen diese Fractionen aus einem sehr schwer trennbaren Gemenge von Geraniol und Geranylacetat mit einem neuen Terpenalkohol, den wir „Nerol“ nennen, sowie dessen Essigester.

Geraniol.

Zum Nachweis des freien Geraniols wurde die Fraction 24 mit frisch geglühtem Chlorcalcium behandelt und die Chlorcalciumverbindung mit Eiswasser zersetzt.

30 Grm. der Fraction ergaben hierbei 9,65 Grm. Geraniol und 18,8 Grm. nicht in Reaction getretenes Oel, dessen Estergehalt durch die Behandlung auf 57,8 % erhöht worden war. In gleicher Weise wurden 60 Grm. der vereinigten Fractionen 25—27 mit Chlorcalcium behandelt und daraus 7,03 Grm. freies Geraniol isolirt, wodurch der Estergehalt dieser Fractionen auf 71,05 % erhöht wurde. Der Siedepunkt des isolirten Geraniols war 229°—232°, das spec. Gew. 0,885 und die opt. Drehung —0° 06′. Eine Mittelfraction mit dem Siedep. 230°—230,2° wurde analysirt:

I. 0,1986 Grm. Subst. gaben 0,5630 Grm. CO_2 u. 0,2064 Grm. H_2O.
II. 0,1572 Grm. Subst. gaben 0,4441 Grm. CO_2 u. 0,1636 Grm. H_2O.
III. 0,1684 Grm. Subst. gaben 0,4775 Grm. CO_2 u. 0,1756 Grm. H_2O.

Gefunden:

I.	C = 77,32	H = 11,55 %
II.	C = 77,05	H = 11,56 „
III.	C = 77,28	H = 11,59 „.

Die Analysen stimmen also unter sich gut überein, doch war die Substanz noch nicht ganz rein.

Die nach Tiemann[1]) vorgenommene Oxydation ergab Citral, welches durch die Bisulfitverbindung isolirt, gereinigt und durch Ueberführung in Citralidencyanessigsäure, Schmelzpunkt 122°, charakterisirt wurde.

Wenn im Neroliöl auch freier Phenyläthylalkolol vorkommen sollte, den wir im Orangenblütenwasseröl im freien Zustande nachgewiesen haben (siehe unsere erste Mittheilung und weiter unten), so musste dieser Alkohol zusammen mit dem Geraniol bei der Chlorcalciumbehandlung erhalten werden, da wir oben nachgewiesen haben, dass Phenyläthylalkohol wohl noch glatter mit $CaCl_2$ reagirt, als Geraniol.

Wir haben daher das Geraniol nach dem von v. Soden und Rojahn[2]) angegebenen Verfahren auf Phenyläthylalkohol untersucht, konnten aber diesen Alkohol nicht objectiv nachweisen.

Durch Destillation der so mit $CaCl_2$ behandelten und dadurch von freiem Geraniol möglichst befreiten Esterfraction im Vacuum konnte eine weitere Anreicherung des Estergehaltes nicht erzielt werden. Da aber ein Acetylirungsversuch noch die Gegenwart freier Alkohole anzeigte, da ferner ein Vorversuch ergab, dass der in den Fractionen enthaltene Ester beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid beständig blieb, wurden die mit $CaCl_2$ behandelten Fractionen 24—27 mit Phtalsäureanhydrid von freien Alkoholen befreit.

Diese Fractionen zeigten aber noch eine deutliche Fluorescenz, sie wurden daher vor der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid nochmals mit Aether-Schwefelsäure behandelt, um geringe, bei der Vorbehandlung (siehe oben) etwa nicht in Reaction getretene Mengen Anthranilsäuremethylester zu entfernen. Es wurde nicht die geringste Spur Anthranilsäuremethylestersulfat ausgefällt, auch verschwand die Fluorescenz nicht. Aus der wässrigen, schwefelsauren Ausschüttelung konnten Spuren der schon erwähnten[3]) pyridinartig riechenden Base gewonnen werden.

---

[1]) Ber. **31**, 3311 (1898). [2]) Das. **33**, 1721 (1900).
[3]) A. Hesse, Ber. **34**, 295 (1901).

58 Grm. Oel mit einem Estergehalt von ca. 71 % wurden bei dieser Vorbehandlung zurückerhalten und darauf mit 25 Grm. Phtalsäureanhydrid und 25 Grm. Benzol 1 Stunde lang erhitzt. Nach Entfernung des Phtalesters wurde das nicht in Reaction getretene Oel gleich noch ein zweites Mal mit Phtalsäureanhydrid behandelt. Aus dem Phtalester wurden ca. 5 Grm. freie Alkohole gewonnen, 52 Grm. Oel waren nicht in Reaction getreten. Letzteres zeigte nun einen Estergehalt von ca. 80 %, der durch einmaliges Fractioniren auf 82° erhöht werden konnte.

30 Grm. dieses 82 procent. Esters wurden nun mit alkoholischem Kali verseift und die alkalische Verseifungslauge in der oben (S. 496) angegebenen Weise aufgearbeitet. Die Ermittelung der Säure ergab auch hier wiederum die Gegenwart von Essigsäure.

Analyse des gefällten Silbersalzes:

0,3910 Grm. Substanz gaben 0,2530 Grm. Silber.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 64,67	64,7 %.

Die in gleicher Weise, wie oben, vorgenommene quantitative Bestimmung ergab die theoretisch berechnete Menge von 7,5 Grm. Essigsäure. Eine geringe Spur von Phenylessigsäure konnte in den Verseifungslaugen nachgewiesen werden. Im wesentlichen ist aber, wie die quantitative Bestimmung zeigt, nur Essigsäure bei der Verseifung entstanden.

Das bei dem Verseifen der 30 Grm. erhaltene neutrale Oel (fast 25 Grm.) wurde mit 30 Grm. $CaCl_2$ behandelt. Hierdurch wurden 8,05 Grm., und durch eine nochmalige Behandlung mit $CaCl_2$ noch 1,85 Grm. Geraniol gewonnen. Identificirung: durch Eigenschaften und Oxydation zu Citral. Schmelzpunkt der Citralidencyanessigsäure: 122°.

Analysen des mit Chlorcalcium aus dem verseiften Oel isolirten Geraniols:

1. 0,1765 Grm. Subst. gaben 0,5030 Grm. CO_2 u. 0,1848 Grm. H_2O.
2. 0,1903 Grm. Subst. gaben 0,5418 Grm. CO_2 u. 0,1990 Grm. H_2O.
3. 0,1821 Grm. Subst. gaben 0,5183 Grm. CO_2 u. 0,1910 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O$:	Gefunden:		
C = 77,9	77,73	77,65	77,63 %
H = 11,7	11,63	11,62	11,65 „.

Das mit Chlorcalcium nicht reagirende Oel, 14,85 Grm., wurde in der mehrfach beschriebenen Weise in den Phtalester übergeführt und dieser von nichtalkoholischen Bestandtheilen durch Ausäthern seiner alkalischen Lösung befreit. Der beim Verseifen des Esters gewonnene Alkohol ging bei der Destillation im Vacuum bei 25 Mm. zwischen 125° und 127° über.

1. 0,1721 Grm. Subst. gaben 0,4915 Grm. CO_2 u. 0,1804 Grm. H_2O.
2. 0,2025 Grm. Subst. gaben 0,5779 Grm. CO_2 u. 0,2126 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O$:	Gefunden:	
C = 77,9	77,89	77,83 %
H = 11,7	11,65	11,67 „ .

Die ausgeätherten nichtalkoholischen und nichtesterartigen Bestandtheile der Fractionen 25—27 (ca. 4 Grm.) hatten ein spec. Gew. 0,907 und die starke Linksdrehung: —11° 30′.

Es ergiebt sich also aus diesen Versuchen, dass die in den Fractionen 25—27 nachgewiesenen Estermengen zum grossen Teil aus

Geranylacetat

bestehen. Daneben ist aber noch ein zweites Acetat eines Alkohols, der mit Geraniol isomer ist, aber nicht mit $CaCl_2$ reagirt, vorhanden.

Wir haben uns bemüht, diesen neuen Alkohol soweit zu reinigen, wie es die geringe Menge gestattete.

Zunächst wurde er nochmals durch den Phtalsäureester gereinigt. Mit dem aus dem Ester regenerirten Alkohol wurde ein Acetylirungsversuch gemacht, welcher zeigte, dass er sich ziemlich quantitativ (95,55 %) esterificiren liess. Zur Zerstörung des etwa noch beigemengten Geraniols wurde noch folgender Versuch gemacht:

10 Grm. wurden mit 10 Grm. Phtalsäureanhydrid 12 Stunden lang auf dem Wasserbade ohne Lösungsmittel erhitzt und der entstandene Phtalester in bekannter Weise gereinigt. Durch Verseifung des Phtalesters wurden 4,8 Grm. Alkohol gewonnen, der zuerst im Vacuum und dann bei gewöhnlichem Druck destillirt, in der Hauptmenge zwischen 225° und 227° bei 765 Mm. Druck unzersetzt überging.[1]) Die Analyse der Mittelfraction vom spec. Gew. 0,886 ergab folgendes Resultat:

0,1135 Grm. Subst. gaben 0,3247 Grm. CO_2 und 0,1188 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O$:	Gefunden:
C = 77,89	78,02 %
H = 11,71	11,63 „ .

Aus den vorstehenden Darlegungen ergiebt sich also, dass in den Esterfractionen 25—27 neben reichlichen Mengen Geranyl-

[1]) Wir bemerken, dass reines Geraniol durch diese Behandlung nur etwa zur Hälfte zersetzt wurde. Auch ist noch nicht bewiesen, ob nicht der neue Alkohol dabei partiell zerstört wird.

acetat auch der Ester eines vom Geraniol verschiedenen Alkohols vorkommt, den wir

Nerol

nennen.[1]) Von dem isomeren Geraniol, von dem der neue Alkohol in der oben beschriebenen Weise getrennt werden kann, unterscheidet sich das Nerol durch seinen ausserordentlich feinen, frischen Rosengeruch, durch seine physikalischen Eigenschaften und durch sein Verhalten gegen Chlorcalcium, mit welchem es nicht, wie Geraniol, eine Verbindung bildet, sowie durch den Schmelzpunkt des Diphenylurethans. Vom Citronellol ist das Nerol durch seine Formel, durch seine physikalischen Eigenschaften und durch seine Unbeständigkeit beim Formyliren verschieden.

Das Neryldiphenylurethan, $(C_6H_5)_2N.COO.C_{10}H_{17}$) stellten wir nach den Angaben von Erdmann und Huth[2]) aus 2 Grm. Nerol, 2,7 Grm. Pyridin und 3 Grm. Diphenylharnstoffchlorid und Destillation der flüchtigen Bestandtheile mit Dampf dar. Zur Entfernung des überschüssigen Diphenylamins wurde die trockene Aetherlösung mit Aetherschwefelsäure gefällt. Die Aetherlösung ergab, nachdem sie mit Natriumdicarbonat abgeschüttelt worden war, beim Verdunsten des Aethers das krystallisirte Diphenylurethan. Durch Umkrystallisiren aus Petroläther wurde das Diphenylurethan in anscheinend einheitlichen, feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 73°—75° erhalten.[3])

Aus den verschiedenen quantitativen Bestimmungen lässt sich berechnen[4]), dass ungefähr

4% Geraniol + Nerol und
4% Geranylacetat + Nerylacetat

---

[1]) Die Firma Heine u. Co. hat die Verwendung dieses neuen Alkohols zur Patentirung angemeldet.

[2]) Dies. Journ. [2] 53, 45 (1896) und 56, 8 (1897).

[3]) Das Nerol wird im Laboratorium von Heine u. Co. weiter untersucht, und behält sich die Firma das Recht der Weiterbearbeitung und Ergänzung unserer Untersuchung vor.

[4]) Die Untersuchung der Zwischenfractionen 20—23 erfolgte in gleicher Weise, wie beschrieben. Die Resultate sind bei der Berechnung in Betracht gezogen worden.

im Neroliöl enthalten sind. Die Gegenwart dieser vier Verbindungen ist für den Geruch des Oels von wesentlicher Bedeutung.

3. *Sesquiterpenverbindungen.*

Die nach den stark esterhaltigen Fractionen 25—27 zunächst folgenden Fractionen 28—30 sind sehr klein. Sie enthalten neben ganz geringen Mengen Ester, welche aus den vorhergehenden Fractionen stammen, in der Hauptsache einen Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$, der sich insbesondere in Fraction 31 vom Siedep. 164°—165° angereichert hat. Die Isolirung und Reinigung dieses neuen Sesquiterpenalkohols, der sich mit keinem der bisher in ätherischen Oelen aufgefundenen Sesquiterpenalkoholen identificiren liess, geschah in folgender Weise.

80 Grm. der Fraction 31 wurden mit etwas mehr alkoholischem Kali als der theoretisch berechneten Menge entsprach, ¼ Stunde lang erhitzt und das verseifte Oel im Vacuum mehrmals durchfractionirt. Hierbei wurden folgende Fractionen aufgefangen:

1.	—163°	= 8,0 Grm.	Sp. Gew. bei 15°	= 0,8835	opt. Dr.	= + 12° 30′
2. 163°	—163,5°	= 15,4 „	„	= 0,880	„	= + 13° 06′
3. 163,5°	—164°	= 19,3 „	„	= 0,880	„	= + 13° 20′
4. 164°	—165°	= 30,3 „	„	= 0,880	„	= + 13° 32′
5. 165°	—168°	= 4,2 „	„	= 0,8825	„	= + 13° 15′.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass die Fraction 31 sehr einheitlich zusammengesetzt ist. Analyse der Mittelfraction 4:

0,1360 Grm. Substanz gaben 0,4036 Grm. CO_2 u. 0,1426 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{26}O$:	Gefunden:
C = 81,10	80,94 %
H = 11,70	11,65 „.

4 Grm. der Fraction 3 wurden acetylirt. Erhalten 4,2 Grm. eines gelben Oels mit dem spec. Gew. 0,887, opt. Drehung ± 0, Verseifungszahl: 114,8 = 54,1 % Acetat.

Die mitgetheilten Daten ergeben also, dass die Fraction 31 aus einem **rechtsdrehenden Sesquiterpenalkohol** $C_{15}H_{26}O$ besteht, den wir

Nerolidol

nennen. Von den bisher bekannten Sesquiterpenalkoholen unterscheidet sich der neue besonders durch ein **abnorm niedriges** spec. Gewicht von 0,880, welches vermuthen lässt, dass ein **aliphatischer Sesquiterpenalkohol** vorliegt. Der

Siedepunkt liegt unter 6 Mm. Druck bei 128°—129°, unter 25 Mm. bei 164°—165°. Bei gewöhnlichem Druck siedet der neue Sesquiterpenalkohol unzersetzt bei 276°—277°. Das optische Drehungsvermögen ist + 13° 32′. Der Alkohol lässt sich nicht quantitativ acetyliren. Sein Geruch ist schwach und trägt zur Geruchswirkung des Neroliöls nicht erheblich bei, wohl aber übt er wegen seines lange haftenden Geruches eine fixirende Wirkung aus.

4. *Stickstoffhaltige Bestandtheile.*

Ausser dem Anthranilsäuremethylester enthält das Neroliöl

Indol.

Der positive Nachweis des Indols im Neroliöl[1]), welcher der Firma Schimmel & Co. nicht gelang (l. c.), wurde von uns in folgender Weise geführt: Eine bei der Durchfractionirung des Neroliöls im Vacuum (siehe oben) erhaltene von Anthranilsäuremethylester freie Fraction von 42 Grm., welche zwischen 100°—120° unter 5 Mm. Druck übergegangen war, zeigte starke Stickstoffreaction. Sie wurde daher mit 4 Grm. Pikrinsäure auf dem Wasserbade erwärmt und das nach den früheren Angaben aus dem Pikrat gewonnene Rohindol[2]) durch Sublimation zwischen Uhrgläsern gereinigt. Nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther hatte das Indol (0,5 Grm.) den richtigen Schmelzp. 52° und konnte es durch seine bekannten Reactionen indentificirt werden.

Auch in den der obigen Fraction benachbarten Fractionen konnte in gleicher Weise Indol in geringen Mengen nachgewiesen werden (vgl. weiter unten den Nachweis des Indols und anderer stickstoffhaltiger Verbindungen im Orangenblüthenwasseröl und Orangenblüthenextractöl).

Pyrrol oder Pyrrolderivate haben H. und E. Erdmann[3]) in den Vorläufen eines Neroliöls nachgewiesen. Wir

---

[1]) Nach der Auffindung des Indols in der Jasminpomade (vergl. A. Hesse, Ber. 32, 2612) ist im Laboratorium von Heine u. Co. durch Herrn Dr. Paul Engels bereits am 6. Mai 1899 Indol in der Orangenpomade unzweideutig nachgewiesen worden.

[2]) Die Zerlegung des Pikrats muss sehr vorsichtig (nicht zu lange erwärmen!) erfolgen, da sonst leicht das Indol verharzt.

[3]) Ber. 32, 1217 (1899).

konnten in den Vorläufen unserer echten Oele diese Verbindungen nicht auffinden. Da auch Schimmel & Co. gleichfalls diese Verbindungen im Neroliöl nicht, wohl aber in den Vorläufen des Petitgrainöls nachgewiesen haben[1]), da ferner H. und E. Erdmann angeben, dass nicht alle von ihnen untersuchten Neroliöle diese Reaction gaben, so liegt die Annahme nahe, dass das eine von H. und E. Erdmann untersuchte Oel vielleicht mit Petitgrainöl verfälscht war. Wenn dieser Unterschied der beiden Oele sich allgemein bestätigt, so würde man in dem Auftreten von Pyrrolreactionen in den Vorläufen von Neroliöl einen glatten und leichten Nachweis von Verfälschungen des Neroliöls mit Petitgrainöl besitzen. Diese Reaction wird daher weiter verfolgt werden.

Wenn man, so genau dieses unter den obwaltenden complicirten Verhältnissen möglich ist, die

Zusammensetzung des Neroliöls

berechnet, so erhält man das in Tabelle III zusammengestellte Ergebniss.

Tabelle III.

Bestandtheile		Ungefähre Menge in %
Kohlenwasserstoffe 35 %	1. Pinen	35 %
	2. Camphen	
	3. Dipenten	
	4. Paraffin C_{27}	
Terpenalkohole und deren Acetate 47 %	5. l-Linalool	30 %
	6. l-Linalylacetat	7 %
	7. d-Terpineol	2 %
	8. u. 9. Geraniol + Nerol	4 %
	10. u. 11. Geranylacetat + Nerylacetat	4 %
Sesquiterpenverbindungen 6 %	12. d-Nerolidol	6 %
Stickstoffkörper 0,7 %	13. Anthranilsäuremethylester .	0,6 %
	14. Indol	unter 0,1 %
Säuren und Phenole 0,1 %	15. Essigsäure	—
	16. Palmitinsäure	—
Harzige Produkte, noch nicht sicher ermittelte Bestandtheile und Verlust	Darunter Decylaldehyd (?) und Ester der Phenylessigsäure und Benzoësäure (?)	11,2 %

[1]) Octoberbericht **1902**, S. 65.

II. Orangenblüthenwasseröl.

a) Eigenschaften.

Wir haben in unserer ersten Mittheilung dargelegt, dass bei der Destillation der Orangenblüthen die geruchlich werthvollsten Anteile des Orangenblüthen-Riechstoffs in das Destillationswasser übergehen. Das damals untersuchte Orangenblüthenwasseröl war aus dem im Handel befindlichen Orangenblütenwasser gewonnen worden. Wir sind heute in der Lage, über Orangenblüthenwasseröl zu berichten, welches bei den oben angegebenen (S. 485) eigenen Destillationen gewonnen worden ist. Bei der erschöpfenden Extraction der bei der Destillation der Orangenblüthen erhaltenen 30361 Kilo Orangenblüthenwasser wurden ca. 10 Kilo Orangenblüthenwasseröl erhalten, nachdem das Rohöl durch Destillation mit Dampf von harzigen Verunreigungen befreit worden war. Dieses Oel zeigte folgende Eigenschaften:

Spec. Gew. 0,945 bei 15°, optische Drehung: + 2° 30′, Verseifungszahl 49 entsprechend 13,3% Anthranilsäuremethylester bezw. 17,15% Linalylacetat. Die Bestimmung des Gehalts an Anthranilsäuremethylester ergab 11,6%, die Acetylirung des anthranilsäurefreien Oels einen Gehalt von 50%—51% an freien Alkoholen im Orangenblüthenwasseröl.

Gehalt des Wasseröls an primären (und secundären?) Alkoholen.

16 Grm. anthranilsäuremethylesterfreies Oel wurden mit 12 Grm. Benzol und 17 Grm. Phtalsäureanhydrid 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Verbraucht: 5 Grm. Anhydrid. Der Phtalester ergab beim Verseifen 2,5 Grm. Alkohol, woraus man einen Gehalt von 12% an primären (und secundären?) Alkoholen (Geraniol, Phenyläthylalkohol und Nerol, siehe unten) berechnen kann. Das mit Phtalsäureanhydrid nicht in Reaction getretene Oel wurde nach dem Verseifen nochmals mit Phtalsäureanhydrid behandelt. Wir konnten keinen Phtalester isoliren, woraus sich ergiebt, dass die im anthranilsäuremethylesterfreien Oel noch vorhandenen 4%—5% Ester nicht Ester primärer Alkohole sind.

b) Die Zusammensetzung des Orangenblüthenwasseröls.

Die genauere Untersuchung des selbst destillirten Orangenblüthenwasseröls ist noch nicht vollendet. Wir theilen in Folgendem die Resultate mit, welche bei der Fortsetzung unserer früheren[1]) Untersuchung des Orangenblüthenwasseröls sich ergeben haben.

Wie die dort auf S. 259 angegebene Tabelle zeigt, enthielten insbesondere die höheren Fractionen des Wasseröls reichliche Mengen Anthranilsäuremethylester, welche, da sie die Untersuchung sehr hinderten, zunächst entfernt wurden. Das so erhaltene Oel wurde mit den anthranilsäuremethylesterfreien Wasserölen, über welche wir auf S. 250 unserer ersten Arbeit berichteten, vereinigt und in der folgenden Weise untersucht:

150 Grm. Oel, welches ein spec. Gew. von 0,915, optische Drehung $+2^{\circ}\ 50'$ und einen Estergehalt von 6% (ber. auf Linalylacetat) hatte, wurde, da die Isolirung der geringen Menge des Esters sich als unmöglich erwies, mit alkoholischem Kali verseift. Bei dieser Verseifung wurde die Abspaltung einer nicht unbeträchtlichen Menge Ammoniak beobachtet, woraus sich ergiebt, dass noch andere stickstoffhaltige Substanzen im Orangenblüthenwasseröl vorkommen, als Anthranilester und Indol. Die Bestimmung des in titrirter Schwefelsäure aufgefangenen Ammoniaks ergab Werthe, welche etwa der Spaltung von 1,35 Grm. Phenylacetonitril entsprechen würden. Näheres über diese, hierdurch angedeuteten, stickstoffhaltigen Verbindungen können wir noch nicht mittheilen. Wir bemerken noch, dass wir beim Extrahiren der beim Verdampfen der Verseifungslauge gewonnenen Kalisalze mit absolutem Alkohol neben den Kaliumsalzen der Säuren noch geringe Mengen einer stickstoffhaltigen Substanz neben den Kalisalzen erhielten, welche den Schmelzpunkt 159° zeigte. Der Körper scheidet sich beim Einengen der alkoholischen Extracte in weissen Blättchen aus, die in Aether sehr schwer,

[1]) Dies. Journ. [2] **64**, 258.

leichter in siedendem Alkohol und heissem Wasser löslich sind. Beim Erhitzen der stickstoffhaltigen Verbindung mit Natrium entsteht Ammoniak und Anilin. Die Analyse dieser Verbindung ergab folgendes Resultat:

0,14075 Grm. Subst. gaben 0,3646 Grm. CO_2 u. 0,0874 Grm. H_2O.

Gefunden: C = 70,67 %, H = 6,9 %.

Durch Ansäuern der wässerigen Lösung der beim Verseifen des Wasseröls erhaltenen Alkalisalze und Ausäthern wurde neben Essigsäure

Phenylessigsäure

gewonnen, welche durch ihren Schmelzp. 76° und durch die Analyse identificirt wurde:

0,1500 Grm. Subst. gaben 0,3870 Grm. CO_2 und 0,0800 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_8H_8O_2$:	Gefunden:
C = 70,58	70,36 %
H = 5,88	5,93 „.

Nach mehrfacher Fractionirung des beim Verseifen gewonnenen Neutralöls unter einem Druck von 10 Mm. wurden folgende Fraktionen erhalten:

1.	78°— 80° = 13,03 Grm.	sp. Gew. bei 20°	0,882	opt. Dr.	— 3° 30′
2.	80°— 82° = 34,18 „	„	0,8815	„	— 3° 10′
3.	82°— 85° = 15,50 „	„	0,8855	„	— 1° 20′
4.	85°— 90° = 14,82 „	„	0,8945	„	+ 1° 30′
5.	90°— 95° = 14,93 „	„	0,913	„	+ 7° 05′
6.	95°—100° = 15,64 „	„	0,936	„	+ 13° 35′
7.	100°—107° = 8,55 „	„	0,929	„	+ 11° 40′
8.	107°—112° = 7,25 „	„	0,911	„	+ 6° 45′
9.	112°—140° = 3,28 „	„			
10.	140°—160° = 4,52 „	„			
	131,7 Grm.				

Aus den ersten 3 Fractionen konnten primäre Alkohole mittels Phtalsäureanhydrid nicht isolirt werden, dagegen ergaben die 69 Grm. der Fractionen 4—10, in der oben beschriebenen Weise mit Phtalsäureanhydrid behandelt, 14 Grm. eines rosenartig riechenden Oels, welches bei 10 Mm. Druck von 100°—115° überging, und dessen Untersuchung die Gegen-

wart von

Phenyläthylalkohol

ergab.

Dieser wurde nach dem Verfahren von v. Soden und Rojahn[1]) isolirt. Die aus den 14 Grm. primärer (und secundärer?) Alkohole gewonnenen 4,3 Grm. rohen Phenyläthylalkohols wurden in das Acetat übergeführt und dieses durch Aboxydation nach dem früher[2]) beschriebenen Verfahren von den Acetaten ungesättigter Alkohole befreit. Das gereinigte Phenyläthylacetat wurde durch Bestimmung seiner Eigenschaften (spec. Gew. 1,041 bei 15°, Siedep. 233°—234°) und durch Verbrennung identificirt.

I. 0,1487 Grm. Subst. gaben 0,3948 Grm. CO_2 u. 0,0965 Grm. H_2O.
II. 0,1884 Grm. Subst. gaben 0,5006 Grm. CO_2 u. 0,1253 Grm. H_2O.
III. 0,1838 Grm. Subst. gaben 0,4876 Grm. CO_2 u. 0,1209 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2$:		Gefunden:	
C = 73,17	72,41	72,47	72,35 %
H = 7,32	7,21	7,39	7,31 „.

Nach diesen Analysen-Resultaten war die Entfernung der ungesättigten Alkohole fast vollständig gelungen.

Aus dem Acetat wurde der Phenyläthylalkohol durch Verseifen regenerirt und durch Oxydation zu Phenylacetaldehyd, bezw. Phenylessigsäurephenyläthylester (a. a. O.) und durch Ueberführung in das Phenylurethan, Schmelzp. 79°, identificirt.

Die nach der Abscheidung des Phenyläthylalkohols zurückbleibenden primären Alkohole erwiesen sich als ein Gemenge von

Geraniol und Nerol,

die in der S. 500 beschriebenen Weise von einander getrennt und analysirt wurden.

Analyse des mit Chlorcalcium isolirten Geraniols.

0,1632 Grm. Subst. gaben 0,4643 Grm. CO_2 und 0,1720 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O$:	Gefunden:
C = 77,9	77,6 %
H = 11,7	11,7 „.

Analyse des Nerols, welches durch mehrmaliges Rectificiren mit Dampf von den letzten Spuren Phenyläthylalkohol befreit worden war:

0,1311 Grm. Substanz gaben 0,3734 Grm. CO_2 u. 0,1360 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O$:	Gefunden:
C = 77,9	77,68 %
H = 11,7	11,53 „.

[1]) Ber. 33, 1721 (1900).
[2]) Hesse, Ber. 32, 775 (1899).

In ganz analoger Weise haben wir ferner aus dem ätherischen Oele, welches aus

Orangenpomade

gewonnen war[1]), die erwähnten primären Alkohole und die beim Verseifen entstehenden Säuren isolirt. Wir unterlassen es, nähere Einzelheiten anzugeben, da ganz analog, wie unter Wasseröl beschrieben, verfahren wurde. Wir bemerken nur noch, dass wir in den Verseifungslaugen des ätherischen Oels aus der Orangenpomade neben Phenylessigsäure auch Salicylsäure durch den Schmelzpunkt und die Eisenchloridreaktion nachgewiesen haben.

Die Fractionirung der nicht mit Phtalsäureanhydrid in Reaction getretenen Antheile ergab die in Tabelle IV zusammengestellten Resultate.

Tabelle IV.

755,5 Mm. Druck	1.	—197°	= 12,6	Grm.	sp. Gew. bei 15°	= 0,878	Opt. Dr. = — 6° 20′
	2.	197°—198°	= 11,6	„	„	= 0,877	„ = — 7° 40′
	3.	198°—199°	= 75,5	„	„	= 0,875	„ = — 8° 05′
	4.	199°—200°	= 28,3	„	„	= 0,877	„ = — 7° 30′
	5.	200°—202°	= 20,6	„	„	= 0,880	„ = — 5° 45′
	6.	202°—205°	= 8,6	„	„	= 0,886	„ = — 3° 00′
10 Mm. Druck	7.	82°— 86°	= 2,48	„	„	= 0,890	„ = — 0° 40′
	8.	86°— 91°	= 18,03	„	„	= 0,901	„ = + 2° 15′
	9.	91°— 96°	= 10,47	„	„	= 0,920	„ = +10° 30′
	10.	96°—101°	= 8,40	„	„	= 0,934	„ = +17° 40′
	11.	101°—112°	= 6,30	„	„	= 0,940	„ = +17° 15′
	12.	112°—130°	= 4,55	„	„	= 0,925	„ = +10° 00′
	13.	130°—140°	= 9,10	„	„	= 0,895	„ = +10° 00′
	14.	140°—155°	= 9,60	„	„	= 0,884	„ = +11° 30′
		Rückstand	= 1,20	„.			

Die über 100° bei 25 Mm. siedenden Fractionen wurden auf die Gegenwart von

Indol

untersucht. Dabei ergaben die von 100°—110° siedenden Antheile schwache, die von 110°—140° siedenden Fractionen starke Indolreaction mit Pikrinsäure. Das Indol wurde durch das Pikrat isolirt, das erhaltene Rohindol durch Sublimation und Krystallisation gereinigt und hierauf durch den Schmelzpunkt 52° und die bekannten Reactionen identifizirt.

[1]) Dies. Journ. [2] 64, 248.

In den unter 200° bei Atmosphärendruck siedenden Fractionen konnte links-Linalool, in den stark rechts drehenden Fractionen durch den Schmelzpunkt 35° und den Schmelzpunkt seines Phenylurethans (111°) krystallisirendes rechts-Terpineol in der oben beschriebenen Weise nachgewiesen werden.

Die vorstehende Untersuchung des Orangenblüthenwasseröls zeigt also, dass, abgesehen von Terpenen und den Acetaten der primären Alkohole im Wasseröl, dieselben Verbindungen wie im Neroliöl, aber in einem anderen quantitativen Verhältniss vorkommen. Die leichter löslichen Antheile, die Alkohole, sind in grösserem Procentsatz im Wasseröl (50%—51%) enthalten, als im Neroliöl (35%—38%). Von den Estern löst sich im Wasser procentual sehr viel mehr Anthranilsäuremethylester (im Neroliöl: 0,6%, im Wasseröl: 12%—16%), als Terpenalkoholester (im Neroliöl: 15%—16%, im Wasseröl: 3%—5%).

Dieses Resultat lehrt, dass bei Untersuchungen über die Entwickelung der ätherischen Oele, insbesondere bei dem Studium der Bildung der Ester aus den freien Alkoholen bei der Weiterentwickelung der Pflanze das Wasseröl eine sorgsame Berücksichtigung finden muss. Anderenfalls können, besonders wenn die zu vergleichenden Pflanzentheile nicht unter ganz gleichen Bedingungen destillirt werden, und wenn nur geringe Mengen Material zur Verfügung stehen, durchaus falsche Resultate erhalten werden. Die interessanten Studien Charabot's[1]) über die Bildung der Ester aus den Alkoholen sind daher nicht völlig beweiskräftig, da das Destillationswasser bezw. das darin enthaltene Oel von Charabot leider nicht beachtet worden ist.

---

[1]) Ann. Chim. [7] 21, 207; Chem. Centralbl. 1900, II, 1024.

B) Extraction.

Das Verfahren der Extraction der Orangenblüthen mit flüchtigen Lösungsmitteln gewinnt in den letzten Jahren stetig grössere Bedeutung. Denn der durch eine sachgemässe Extraction gewonnene Riechstoff ist qualitativ unstreitig der beste, er giebt den Geruch der Orangenblüthe in voller Naturwahrheit wieder. Wie wir in unseren ersten Mittheilungen dargelegt haben, sind auch die Ausbeuten bei der Extraction grösser, als bei der Maceration. Bei der Orangenblüthe wird daher die Extraction das alte Pomadenverfahren mehr und mehr verdrängen.

Zur Extraction der Orangenblüthen wird meistens Petroläther benutzt, welcher trotz gewisser Nachtheile[1]) für diesen Zweck immer noch das brauchbarste Mittel ist. Der Petroläther löst aber nicht nur das in den Blüthen enthaltene ätherische Oel, sondern auch Farbstoffe, Harze und die den Ueberzug der Blüthenblätter bildenden Wachse, sodass das primäre Extractionsprodukt wie auch das im Handel befindliche Extractöl (Essence concrète de fleurs d'orangers) krystallinisch erstarrt sind. Diese Handelsprodukte haben aus diesem Grunde trotz ihres feinen Geruchs bei den Parfümeuren manchen Widerstand gefunden, weil sie durch das in Alkohol unlösliche Pflanzenwachs unbequem in der praktischen Verwendung sind.

Nach den Vorschriften, welche in den Listen der verschiedenen Firmen zur Anwendung dieser Riechstoffe angegeben sind (wiederholtes Verreiben der concreten Oele mit absolutem Alkohol) kann man die in Alkohol löslichen Antheile vom unlöslichen, geruchlosen Wachs trennen. Die so erhaltenen Extracte geben nach dem Ausfrieren und Abdestilliren des Alkohols im Vacuum die in der Essence concrète enthaltenen Riechstoffe, vereint mit Harzen und anderen in Alkohol löslichen Extractivstoffen. Die mit dem Alkohol im Vacuum etwa in geringer Menge übergehenden Riechstoffe werden durch nochmalige Rectification gewonnen. Durch Destillation mit Wasserdampf, sorgsames Ausäthern der Destillate und Entfernen des Aethers im Vacuum wird aus diesem Extractöl das eigentliche ätherische Orangen-

[1]) Auf einen derselben wurde auch von E. Erdmann (Ber. 34, 2282) hingewiesen.

blüthenextractöl erhalten, während die nichtflüchtigen Extractivstoffe zurückbleiben.[1])

Das Resultat der Extraction von Orangenblüthen mit Petroläther und Gewinnung des

ätherischen Orangenblüthenextactöls

in der beschriebenen Weise war, dass 1000 Kilogrm. Orangenblüthen 806 Grm. ätherisches Oel ergaben, welches folgende Eigenschaften zeigte: Spec. Gew. 0,913, opt. Drehung: $-2°$. Verseifungszahl: 117,2 = 41% Ester (ber. auf Linalylacetat); Gehalt an Anthranilsäuremethylester 6,5%. Der mit Dampf nicht flüchtige Destillationsrückstand hatte ein spec. Gew. von 0,970 und die Verseifungszahl 92,4.

Das durch Destillation der extrahirten Blüthen mit directem Dampf erhaltene, vom Wasser abgehobene Oel hatte ein spec. Gew. von 0,894, die opt. Drehung $+0°52'$ und einen Estergehalt von 42,35%. Das zugehörige Wasseröl ist noch nicht untersucht.

Die zur gleichen Zeit, dem Höhepunkte der Ernte, angestellten Destillationsversuche mit Orangenblüthen (siehe oben Tab. I S. 485) ergaben ca. 1,1‰ Neroliöl und 0,3‰ Wasseröl, also im Ganzen ca. 1400 Grm. ätherisches Oel aus 1000 Kgrm. Blüthen mit den oben angegebenen Eigenschaften. Die Extraction liefert demnach ein ganz anderes ätherisches Oel, welches sich von dem durch Destillation erhältlichen Produkt ganz besonders durch seinen hohen Estergehalt unterscheidet. Diese grosse Differenz im Estergehalt der Oele kann, wenn man nicht zu ganz unwahrscheinlichen Annahmen seine Zuflucht nehmen will, wohl nur dadurch erklärt werden, dass bei der Destillation der Orangenblüthen in der gewöhnlichen Weise eine ganz beträchtliche Esterspaltung stattfinden muss.

Wir haben in unserer ersten Arbeit bereits angegeben, dass von Jeancard und Satie[2]) der Versuch gemacht worden

[1]) Destillirt man die wachshaltige Essence concrète mit Dampf, um das darin enthaltene ätherische Oel zu gewinnen, so wird das mit Wasserdampf etwas flüchtige Wachs mit überdestillirt, und man erhält verunreinigte, meistens durch die Gegenwart dieser Wachse erstarrende, in Alkohol nicht klar lösliche, ätherische Oele.

[2]) Bull. soc. chim. [3] 23, 605 (1900); vgl. Chem. Centralbl. 1900, II, 377.

ist, aus der Säurezahl des Orangenblüthenwassers und aus den Eigenschaften eines nicht rectificirten Orangenblüthenextracts die bei der Destillation der Orangenblüthen wahrscheinlich eintretende Esterspaltung zu beweisen. Wir haben auch dargelegt, weshalb auf dem von Jeancard und Satie eingeschlagenen Wege dieser Beweis nicht erbracht werden konnte. Wir haben ferner über unsere damaligen Versuche berichtet, welche wir anstellten, um Anhaltspunkte darüber zu erlangen, in wie weit dieser Factor bei der Beurtheilung der Destillation in Rechnung zu setzen sei. Wir haben damals schon (a. a. O. S. 258) auf den hohen Estergehalt des Pomadenöles hingewiesen, und wir müssen aus allen bisher vorliegenden Thatsachen schliessen, dass die bei der Destillation von Orangenblüthen stattfindende Esterspaltung beträchtlich grösser ist, als wir bisher annahmen.

Die von uns früher untersuchte Erscheinung, dass bei der Destillation sehr wesentliche Antheile des Orangerblüthenriechstoffs in das Destillationswasser übergehen einerseits und die Esterspaltung andererseits, sind also die bis jetzt ermittelten Erklärungen für den grossen Unterschied des Geruches des Neroliöls von dem der Extractions- und Macerationsprodukte.

Naturgemäss ist diese Erkenntnis für die Industrie der ätherischen Oele, welche bisher vorzugsweise das Destillationsverfahren ausübt, von grosser Bedeutung, und werden diese Untersuchungen, aus denen sich vielleicht auch noch weitere Unterschiede der beiden Verfahren ergeben werden, eingehend weiter verfolgt werden.

Aber nicht nur für die Technik, sondern auch für die wissenschaftliche Erforschung der ätherischen Oele und für die Klärung der Frage, was denn unter einem ätherischen Oele im wissenschaftlichen Sinne zu verstehen ist und wie man die ätherischen Oele am besten ohne Beimischungen gewinnt, sind die beschriebenen Erscheinungen gleichfalls wichtig. Auf analoge Erscheinungen hat der eine von uns [1]) a. a. O. bereits hingewiesen. Es erscheint hiernach, als ob die Extractionsmethode nicht nur für die Riechstoffindustrie qualitativ hervorragende Produkte zu schaffen im Stande sei, sondern auch die für die wissenschaft-

[1]) A. Hesse, Ber. 34, 2932 (1901).

liche Erforschung der ätherischen Oele am besten geeigneten Materialien schafft. Dieser Vorzug der Extractionsmethode ist auch begreiflich. Denn die in der Kälte erfolgende Extraction, die bei sehr niedriger Temperatur stattfindende Entfernung des Lösungsmittels vermeidet am besten die Zersetzung der in der Blüthe enthaltenen Riechstoffe.

In dem nicht mit Dampf rectificirten Extract ist das ätherische Oel, gemischt mit Harzen, Wachs, Farbstoffen u. s. w. sicher im Wesentlichen so enthalten, wie in der Blüthe. Dass speciell bei der Orangenblüthe die für den Geruch derselben wichtigen Bestandtheile, Anthranilsäuremethylester und Indol, fertig gebildet in der Blüthe enthalten sind und nicht, wie bei der Jasminblüthe[1]), secundär beim Weiterleben der Blüthe während der Enfleurage oder bei der Destillation entstehen, ergiebt sich aus folgenden Versuchen, welche mit dem nicht mit Wasserdampf behandelten Extractöl angestellt wurden:

1. 10 Grm. Oel wurden in trockenem Aether gelöst und mit Aether-Schwefelsäure gefällt. Zur Titration des ausgefällten Niederschlags wurden 7,5 Ccm., zur Verseifung 4,1 Ccm. halbnormaler, alkoholischer Kalilauge gebraucht. Hieraus berechnet man, dass das in dem Extractöl, neben Wachs, Harzen, Farbstoffen u. s. w. enthaltene ätherische Oel 6,25 % Anthranilsäuremethylester enthält, also fast dieselbe Menge, wie nach der Destillation (s. oben).

2. 6 Grm. Oel wurden mit 0,2 Grm. Pikrinsäure kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Das mit Petroläther ausgefällte Pikrat ergab beim Erwärmen mit Sodalösung, Extrahiren des Rohindols mit Aether und Rectification mit Wasserdampf: 0,02 Grm. Indol.

In ihrem letzten Octoberheft bespricht die Firma Schimmel & Co. bei dem Artikel Neroliöl auch die Erscheinung, dass das bisherige Destillationsverfahren bei der Orangenblüthe nicht zu einem „normalen Oele“ führt. Genannte Firma macht den Vorschlag, behufs Gewinnung eines Normalöls zu dem alten Verfahren der Cohobation zurückzukehren und das Orangenblüthenwasser so lange zu cohobiren, bis es geruchlos geworden ist.

---

[1]) A. Hesse, Ber. 34, 2930.

Wir können diesen Vorschlag nicht befürworten. Denn ganz gewiss wird man bei den Orangenblüthen auf diesem Wege nicht zu einem Normalöl gelangen. Dagegen sprechen die in unserer ersten Mitteilung angegebenen Verseifungsversuche von Linalylacetat mit Wasser[1]), die vorstehenden Untersuchungen und auch die Cohobationsversuche der Firma Schimmel & Co. mit Orangenblüthen, welche sie in ihrem Geschäftsbericht vom October 1891 S. 26 und October 1894 S. 40 mitgetheilt hat und welche auch in das Handbuch „Die ätherischen Oele" von Gildemeister und Hoffmann S. 628 aufgenommen worden sind. Das von Schimmel & Co. durch Cohobation gewonnene und als normales Oel bezeichnete Oel Nr. 3 hat ein spec. Gew. von 0,876 und die Verseifungszahl 21; es hat also nur einen Estergehalt von 7,35% (ber. auf Linalylacetat), d. h. nur etwa halb so viel Ester wie Neroliöl (s. oben) und ganz erheblich weniger als das durch Extraction gewonnene Oel.

Wenn man das ätherische Oel der Orangenblüthe durch Destillation gewinnen will, so bleibt nichts anderes übrig, als das Destillationswasser erschöpfend zu extrahiren und das extrahirte Oel mit dem abgehobenen Oel zu mischen. Wie durch unsere früheren und vorstehenden Untersuchungen bewiesen wird, erhält man alsdann ein Oel, welches zwar mit dem durch Extraction gewonnenen Normalöl noch nicht identisch ist, demselben aber in seinen Eigenschaften ganz bedeutend näher kommt, als Neroliöl und das durch Cohobation erhaltene Oel.

Leipzig, im October 1902, Laboratorium von Heine & Co.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 64, 256.

Ueber eine Klasse von Doppelsalzen;

von

Daniel Strömholm.

(Schluss.)

Ammoniumverbindungen.

Holmes[1]) giebt zwei Quecksilberchloriddoppelsalze des Ammoniums von hierher gehörenden Typen an, nämlich $2NH_4Cl + 9HgCl_2$ und $2NH_4Cl + 3HgCl_2 + aq$.

$NH_4Cl + 5HgCl_2$. Nach der gewöhnlichen Methode für die Darstellung des höchsten Quecksilberchloriddoppelsalzes wurde nur freies Sublimat erhalten, ebenso aus einer ziemlich concentrirten Lösung $1NH_4Cl : 2HgCl_2$. Das Grenzsalz ist zu leichtlöslich, als dass es so dargestellt werden könnte. Dagegen wurde es nach Holmes' Methode erhalten aus einer warmen Lösung $1NH_4Cl : 25HgCl_2$ in concentrirter Salzsäure. (Diese Methode habe ich auch bei Methyl- und Dimethyl-Ammoniumchlorid sowie bei einigen unorganischen Chloriden, aber ohne dasselbe Resultat, geprüft.) Das Doppelsalz bildet grosse schöne Krystalle von rhomboëdrischem Habitus, sie gehören jedoch zu einer niedrigeren Symmetriclasse und sind nicht mit den Doppelsalzen $RCl + 6HgCl_2$ isomorph.

0,7243 Grm. gaben 0,5967 Grm. HgS.
0,8522 Grm. gaben 0,7030 Grm. HgS.
0,6935 Grm. gaben 0,5720 Grm. HgS.

	Berechnet:	Gefunden:		
Hg	71,00	71,02	71,11	71,10 %.

Um die Menge des vielleicht beigemischten freien Sublimats zu bestimmen, wurden 5 Grm. von einer Probe, welche 71,11 % Hg enthielt, mit einer ätherischen, nicht völlig gesättigten Sublimatlösung geschüttelt; die Lösung nahm 0,3154 Grm. $HgCl_2$ auf. Die 5 Grm. enthielten 3,5555 Grm. Hg, nach der Wegnahme von 0,3154 Grm. $HgCl_2$ 0,2328 Grm. Hg ent-

[1]) Jahresber. Chem. 1862, 218.

haltend, müssen die rückständigen 4,6846 Grm. reines Doppelsalz 3,3227 Grm. Hg also 70,93% Hg enthalten.

Ueber die Verhältnisse bei dem Abbau des Grenzsalzes wurde S. 441 berichtet. Analysirt man die Produkte, welche auf dem Boden liegen, wenn die Tension entschieden zu sinken anfängt, so werden Werthe erhalten, welche zwischen denen für $RCl + HgCl_2$ (ber. 61,63% Hg) und $RCl + 1^1/_2 HgCl_2$ (ber. 65,22% Hg) liegen. Das zuerst ausgeschiedene $RCl + HgCl_2$ geht unter wasserfreiem Aether sehr langsam, unter wasserhaltigem schneller in $RCl + 1^1/_2 HgCl_2$ über. Dieses nimmt im letzteren Falle ein wenig Krystallwasser auf; als z. B. Aether, welcher 0,3587 Grm. $HgCl_2$ lösen konnte, mit $NH_4Cl + 5 HgCl_2$ geschüttelt wurde, war dann die Sättigungsconcentration nur 0,3531 Grm. $HgCl_2$, was einer Wasserabgabe von 0,001 Grm. entsprach. — Raŷ[1]) giebt ein Doppelsalz $NH_4Cl + 2 HgCl_2$ an, weil beim Verdunsten einer theoretischen Lösung eine Masse von etwa dieser Zusammensetzung zurückbleibt; weitere Beweise für die Existenz des Körpers sind offenbar nöthig.

$2 NH_4Cl + 3 HgCl_2 + 1 (?) H_2O$ und $2 NH_4Cl + 3 HgCl_2$. Nach Holmes' Vorschriften wurde eine Salzsäurelösung $1 NH_4Cl$: $3 HgCl_2$ auf dem Wasserbade bis zu beginnender Krystallisation verdunstet; die beim Erkalten abgeschiedene Masse wurde gut ausgepresst.

Proben von verschiedenen Darstellungen gaben langsam im Exsiccator, schnell bei 60° 1,18, 1,42, 1,45 % an Gewicht ab (berechnet für $2 NH_4Cl + 3 HgCl_2 + H_2O$ 1,92 % H_2O). Getrocknete Substanzen gaben 65,68, 64,67, 65,12, 64,58 % Hg anstatt berechnet für $2 NH_4Cl + 3 HgCl_2$ 65,22 % Hg. Die Probe, welche 65,12 % Hg gab, war durch Schütteln mit einer Quecksilberchloridlösung von geeigneter Concentration von ein wenig beigemischtem höherem Doppelsalz befreit, die mit 64,58 % Hg gab bei einer ähnlichen Behandlung nichts ab. Das trockne Doppelsalz ist sehr hygroskopisch; 2,8561 Grm. nahmen sehr schnell an der Luft 0,0379 Grm. H_2O ab, berechnet für 1 Mol. H_2O 0,0559. Die Formel des wasserfreien Doppelsalzes darf wohl feststehen, dagegen sind die gefundenen Wassergehalte zu klein für die obige Formel.

Ob eine Substanz mit der von Holmes angegebenen Formel $2 NH_4Cl + 3 HgCl_2 + 4 H_2O$ aus weniger sauren Lösungen darstellbar ist, habe ich nicht untersucht. — Als Endprodukt bei dem Abbau mit Aether entsteht $NH_4Cl + HgCl_2$

[1]) Journ. Chem. Soc. 1902, 648.

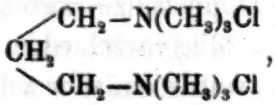
(gef. 61,64 anstatt 61,63% Hg) mit der für ein Salz von diesem Typus sehr hohen Tension 0,002.

Das Cäsiumdoppelsalz $CsCl + 5HgCl_2$ ist von Wells[1]) beschrieben; ich bekam es aus reinem Cäsiumchlorid nach der gewöhnlichen Methode für die Darstellung von Grenztypensalzen. Es enthielt 65,79% anstatt ber. 65,66% Hg. Wells beschreibt auch ein Doppelsalz $CsCl + 2HgCl_2$.

Doppelsalze zweiwerthiger organischer Basen.

Während die früher besprochenen einwerthigen Basen in der Regel leicht ein höchstes Quecksilberchloriddoppelsalz von einem bestimmten, nicht überschreitbaren Quecksilbergehalt geben, findet solches bei den untersuchten zweiwerthigen organischen Basen nicht statt, wie dies schon in den Abschnitt über die Darstellung der Doppelsalze besprochen ist, wo als Ursache zu diesem Verhältniss die Schwerlöslichkeit der niederen Doppelsalze angegeben wird. Je reicher an Quecksilberchlorid die Lösung ist, aus welcher das Doppelsalz ausgefallen ist, desto höheren Quecksilbergehalt zeigt es, als, wenn nöthig, beigemischtes freies Quecksilberchlorid weggenommen ist. Die im Folgenden angeführten Quecksilbergehalte sind in der Regel so erhalten, dass das aus einer stark quecksilberchloridhaltigen Lösung erhaltene Produkt analysirt, dann die Menge Quecksilberchlorid bestimmt wurde, welche es an nicht völlig concentrirte Sublimatlösung abgab; dann wurde entweder aus diesen Daten oder auch durch eine neue Analyse der Quecksilbergehalt des rückständigen Doppelsalzes bestimmt.

Trimethylenhexamethyldiammoniumdichlorid,



nach Partheil[2]) dargestellt, gab nach der gewöhnlichen Methode für das höchste Doppelsalz ein Produkt mit 63,25% Hg, aus mehr sublimathaltigen Lösungen solche mit 64,44%

[1]) Zeitschr. anorg. Ch. 2, 402.
[2]) Ann. Chem. 268, 179.

und 65,32% Hg. Es berechnen sich für $C_9H_{24}N_2Cl_2 + 6HgCl_2$ 64,62%, für $R^{II}Cl_2 + 7HgCl_2$ 65,79% Hg. Als ein solches Produkt mit Aether geschüttelt wurde, wurde der Gleichgewichtzustand sehr langsam erreicht. Es wurde Aether zugesetzt, bis sich ein niederes Salz gebildet hatte, welches keine merklichen Mengen Sublimat mehr an reinen Aether abgab; das so erhaltene Produkt war $C_9H_{24}N_2Cl_2 + 2HgCl_2$.

0,3647 Grm. Substanz gaben 0,2216 Grm. HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	51,75	52,38 %.

Der Doppelsalztypus, welcher bei den zweiwerthigen Basen dieselbe Rolle spielt, wie $RCl + HgCl_2$ bei den einwerthigen, ist also $R^{II}Cl_2 + 2HgCl_2$.

Bei dem Dichlorid des disecundären Piperaziniums ist ja immer eine Abspaltung von Chlorwasserstoff zu fürchten, ich erwähne daher nur, dass ich Produkte mit 64,64% und 65,28% Hg. dargestellt habe, während es sich für $C_4H_{12}N_2Cl_2 + 4HgCl_2$ zu 64,63%, für $R^{II}Cl_2 + 5HgCl_2$ zu 66,05% Hg berechnet.

Tetramethylpiperaziniumdichlorid,

$Cl(CH_3)_2NC_4H_8N(CH_3)_2Cl$. Als ein Molekül Piperazin in Wasserlösung mit 4 Mol. Jodmethyl und 2 Mol. Natriumhydrat auf dem Wasserbade erwärmt wurde, roch wohl die Lösung ein wenig nach Trimethylamin, aber das beim Erkalten der verdünnten Lösung auskrystallisirende sehr schwerlösliche Salz muss als reines Tetramethylpiperaziniumdijodid angesehen werden (die Jodbestimmung ergab 63,58% J, während dieses Salz 63,82%, Tetramethylammoniumjodid 63,18% J fordern); die Quecksilberchlorid-Doppelsalze waren von denjenigen des Tetramethylammoniums völlig verschieden. Aus einer verdünnten Lösung $1R^{II}Cl_2 : 2HgCl_2$ wurde ein sehr schwerlösliches, anscheinend homogenes Doppelsalz erhalten, welches, da es 61,69% Hg enthielt, vielleicht $C_8H_{20}N_2Cl_2 + 4HgCl_2$ war, welches 61,59% Hg fordert. Aus stark sublimathaltigen Lösungen wurden Produkte mit 64,93% bezw. 65,61% Hg erhalten. Es berechnen sich für $R^{II}Cl_2 + 6HgCl_2$ 65,18% für $R^{II}Cl_2 + 7HgCl_2$ 66,29% Hg.

Eine nach Hübner[1]) aus Aethylenbromid und Dimethylanilin dargestellte Substanz, welche Aethylendiphenyltetramethyldiammoniumdichlorid sein sollte, war nur Phenyltrimethylammoniumchlorid, weil es ein höchstes Quecksilberchloriddoppelsalz gab, welches sich durch Aussehen, Quecksilbergehalt und insbesondere Tension gegen reinen Aether mit $(C_6H_5)(CH_3)_3NCl + 6HgCl_2$ identisch erwies.

Doppelsalze zweiwerthiger Metalle.

Ueber ähnliche Verbindungen liegt eine vor mehr als 70 Jahren von Bonsdorf[2]) ausgeführte Untersuchung vor. In der Regel sind die höchsten von ihm dargestellten Doppelsalze von relativ niedrigen Typen, so ist das höchste Baryumsalz $BaCl_2 + 2HgCl_2 + 2H_2O$, das höchste Magnesiumsalz $MgCl_2 + 3HgCl_2 + 5H_2O$, von anderen zweiwerthigen Metallen noch niedriger. Aus Calcium hat er dennoch ein Doppelsalz von hohem Typus bekommen. Nach seiner Methode, die auch ich benutzt habe, wurde Sublimat unter gelindem Erwärmen in einer ziemlich concentrirten Chlorcalciumlösung bis zur Sättigung gelöst; als die Lösung unter Umrühren erkaltete, fiel ein Krystallpulver aus, welches durch Abpressen möglichst gut von der syrupdicken Mutterlauge getrennt wurde; wenn die Lösung langsam erkaltete, so wurde das Doppelsalz in grossen regulären Oktaëdern erhalten. Bonsdorf giebt an, dass die Verbindung deliquescent ist. Ich fand, dass, wenn ausgepresste Substanz auf einer Thonplatte an der Luft lag, dieses beständig feucht wurde. Die endlich rückständige Masse war reines Quecksilberchlorid; das Doppelsalz wurde also durch die Feuchtigkeit der Luft völlig zersetzt. Bonsdorf, welcher die Analyse durch eine Art fractionirte Abdestillirung von Wasser und Sublimat ausführte, fand als Mittel zweier wohl übereinstimmender Analysen mit dem höchsten Doppelsalz 85,56% $HgCl_2$ (entsprechend 63,15% Hg), 6,42% $CaCl_2$ und 8,02% H_2O, woraus sich $CaCl_2$, 5,45 $HgCl_2$, 7,7 H_2O berechnet. Ich habe bei einer Analyse 2,36% Ca und 64,08% Hg ($CaCl_2$,

[1]) Ann. Chem. 224, 346.
[2]) Poggend. Ann. 17, 115.

5,43 $HgCl_2$, 6,23 H_2O), bei einer zweiten 64,61 % Hg gefunden. Wasser geht nur beim Erhitzen zusammen mit grossen Mengen Sublimat fort. Bonsdorf nimmt nun die Formel $CaCl_2 + 5HgCl_2 + 8H_2O$ an, ohne weitere Gründe anzuführen; wenn man bedenkt, dass das Doppelsalz aus einer syrupdicken Flüssigkeit auskrystallisirt, aus welcher nachher das Salz $CaCl_2 + 2HgCl_2 + 6H_2O$ erhältlich ist, so ist es wohl glaublich, dass das Doppelsalz nicht völlig rein zu bekommen ist; es werden aber die Beimischungen den Gehalt von $HgCl_2$ zu vermindern, die Gehalte an $CaCl_2$ und H_2O zu erhöhen streben, nicht wie Bonsdorf anzunehmen scheint, gerade das Gegentheil. Als Resultat aus Bonsdorf's und meinen Analysen muss angesehen werden, dass das Doppelsalz auf 1 $CaCl_2$ am mindesten 5,5 Mol. $HgCl_2$ und wohl höchstens 6 Mol. H_2O enthält. Die wahrscheinlichste Formel ist wohl $CaCl_2 + 6HgCl_2 + 6H_2O$, welche 2,16 % Ca, 65,04 % Hg erheischt. Die definitive Feststellung muss jedoch dahingestellt bleiben.

Ueber hohe Quecksilberchloriddoppelsalze dreiwerthiger Metalle giebt es in der Litteratur folgende Angaben. Jolin[1]) beschreibt das Cersalz $CeCl_3 + 4HgCl_2 + 10H_2O$, leichtlösliche Hexaëder; Marignac[2]), von Lanthan und Didym, die in leichtlöslichen Würfeln krystallisirenden $2LaCl_3 + 9HgCl_2 + 24H_2O$ (nach seiner Schreibweise LaCl, 3 HgCl, 8 aq) und $2DiCl_3 + 9HgCl_2 + 24H_2O$; die Analysen mit beiden Doppelsalzen stimmen jedoch besser mit einer Formel mit 20 Mol. H_2O; Cleve[3]) das Erbiumsalz $ErCl_3 + 5HgCl_2 + 6(?)H_2O$ als zerfliessliche Hexaëder. Es scheint, als ob die Grenztypen dieser Basen in der Nähe von $RCl + 5HgCl_2 + (aq)$ liegen.

Es dürfte also anzunehmen sein, dass, wenn mehrwerthige Basen Quecksilberchloriddoppelsalze von sehr hohen Typen geben, welche mit den bei den einwertigen Basen gefundenen Grenztypen gleichwerthig angesehen werden müssen, diese Grenzsalze auf ein Molekül (bezw. Atom) der Base etwa die gleiche Zahl Quecksilberchloridmoleküle enthalten, als die Grenz-

[1]) Bull. soc. ch. [2] 21, 534.
[2]) Ann. des Mines [5] 15, 272.
[3]) Bull. soc. chim. [2] 21, 344.

typensalze der einwerthigen Basen, und nicht, wie man denken könnte, ein Mehrfaches davon.

Krystallographische Bemerkungen.

Die Grenztypensalze, wenigstens die mit $6HgCl_2$, haben eine ziemlich hohe Symmetrie. Die Grenztypensalze $RCl + 5HgCl_2$ haben die niedrigste Symmetrie, da das Doppelsalz $CsCl + 5HgCl_2$ nach Penfield[1]) monoklin ist; die Krystallform von $NH_4Cl + 5HgCl_2$ ist nicht festgestellt, aber der Symmetriegrad ist sicher nicht sehr hoch. — Die Grenztypensalze $RCl + 6HgCl_2$ sind alle rhomboëdrisch und krystallisiren in so ähnlichen Formen, dass man wohl die ganze Gruppe als isomorph bezeichnen kann. Topsöe hat folgende Rhomboëderwinkel bei den organischen Ammoniumderivaten gefunden.

$(CH_3)_3HNCl + 6HgCl_2 (+ H_2O?)$		86° 2′
$(CH_3)_4NCl$	$+ 6HgCl_2$	85° 52′
$(C_2H_5)H_3NCl$	„	81° 35,5′
$(C_2H_5)_2H_2NCl + 6HgCl_2 + H_2O$		82° 50′
$(C_2H_5)_3HNCl$	$+ 6HgCl_2$	82° 30′
$(C_2H_5)_4NCl$	„	83° 53′
$(CH_3)_2(C_2H_5)_2NCl$	„	85° 13′
$(CH_3.CH_2.CH_2.)H_3NCl$	„	83° 0′.

Ich habe die Grenztypensalze einiger Sulfine und Thetine gemessen. Die Sulfindoppelsalze $RCl + 6HgCl_2$ werden bei sehr langsamer Abkühlung einer ziemlich concentrirten Lösung als kleine dicke Krystalle mit im Allgemeinen vortrefflich spiegelnden Oberflächen erhalten, welche folgende Formen zeigten: R, $^1/_2$R, 2R, (Basis) und verwendtes Prisma (im Allgemeinen untergeordnet als ein zickzackförmiges Band). Die Thetindoppelsalze wurden als schöne, nach der Hauptachse gestreckte Krystalle nur mit Grundrhomboëder und verwendtem Prisma erhalten.

$(CH_3)_3SCl$	$+ 6HgCl_2$	83° 5′
$(CH_3)_2(C_2H_5)SCl$	„	82° 50′
$(CH_3)(C_2H_5)_2SCl$	„	82° 47′
$(C_2H_5)_3SCl$	„	81° 11′
$(CH_3)(C_2H_5)(CH_3.CH_2.CH_2.)SCl$	„	82° 30′

[1]) Z. anorg. Ch. 2, 432.

$(CH_3)(C_2H_5)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right>CH.\Big)SCl + 6HgCl_2$		83° 3′
$(CH_3)(CH_3.CH_2.CH_2.)_2SCl$	„	82° 52′
$O{=}SC_4H_8S(CH_3)Cl$	„	85° 23′
$(CH_3)_2(CO_2H.CH_2.)SCl$	„	85° 0′
$(CH_3)(C_2H_5)(CO_2H.CH_2.)SCl$	„	83° 49′
$CH_2{-}CH{-}CO_2H$ $\vert \quad >S(CH_3)Cl$ $CH_2{-}CH_2$	„	83° 6′.

Der Werth für die Methyläthyl-n-propylverbindung ist besser als derjenige, welchen ich früher (a. a. O.) angegeben habe, der sich auf Messungen mit schlecht spiegelnden Krystallen gründete. Bei den Methyldinormalpropyl- und Oxydiäthylendisulfidmethylsulfinverbindungen konnte ich nicht die Prismazone messen, doch gehören sie unzweifelhaft zu dieser Gruppe. Auch das Grenztypensalz vom Methyläthylamylsulfin wurde in Krystallen erhalten, welche jedoch für eine krystallographische Untersuchung nur wenig geeignet waren; nur in der Längezone konnten einige approximative Werthe erhalten werden; es ist wahrscheinlich, dass auch dieses Grenztypensalz zu dieser isomorphen Gruppe gehört mit einem Rhomboëderwinkel von etwa 83° 50′.

Das Doppelsalz $CaCl_2 + 6HgCl_2 + 6H_2O$(?) krystallisirt, wie es schon Bonsdorf gefunden, regulär. Auch die erwähnten hohen Doppelsalze von seltenen Erdmetallen zeigen sehr hohe Symmetrie.

Die specifischen Gewichte der Doppelsalze.

Die oben angeführten Werthe für die specifischen Gewichte sind in folgender Weise erhalten. Die spec. Gew. wurden durch Wägen in Luft und Benzol bestimmt. In einem Glasgefäss, welches an einem Cocondrahte hing, wurde die Substanz eingewogen, Benzol wurde zugesetzt, dann die Luft unter der Luftpumpe ausgetrieben und in Benzol gewogen. Anfangs wurde noch einmal, bisweilen nach Umrühren mit einem Platindrahte, ausgepumpt, aber weil nie eine nennenswerthe Gewichtsänderung eintrat, wurde dies später nicht immer vorgenommen. Unmittelbar nach jeder Wägung wurde ein Senkkörper in dem Benzol gewogen, dessen Gewicht in

Luft und in einem Benzol von bekanntem spec. Gew. bestimmt war; hiernach wurde zuerst das gefundene Gewicht der Substanz + Glasgefäss auf diese Normalflüssigkeit umgerechnet, dann das Gewicht des Gefässes in derselben Flüssigkeit abgezogen; dann waren die Daten für Berechnung des spec. Gew. gegeben. Bei den Quecksilberchloriddoppelsalzen war zu beachten, dass Sublimat in Benzol ein wenig löslich ist; man kann also nicht reines Benzol benutzen, sondern muss eine Lösung von Quecksilberchlorid in Benzol gebrauchen, welche jedoch nicht gesättigt zu sein braucht, sondern nur so stark, dass die Tension des Doppelsalzes gegen Benzol sicher niedriger ist. Für die Grenztypensalze wurde ein Benzol benutzt, welches etwa zu drei Viertel mit Quecksilberchlorid gesättigt war. Für niedere Doppelsalze, wo man auch darauf achten muss, dass Quecksilberchlorid aus einer zu starken Lösung an das Doppelsalz gehen könnte, wurde für jedes Doppelsalz eine Lösung benutzt, die wenig stärker als eine über dem Doppelsalz gesättigte war. Unter der Luftpumpe setzt sich wegen Verdunsten von Benzol ein Rand von Quecksilberchlorid im Gefäss ab; man muss natürlich abwarten, bis dieses völlig gelöst ist, ehe man wägt. — Die so erhaltenen Werthe sind exact, da sie beinahe völlig identisch bei verschiedenen Bestimmungen mit Substanzen von derselben Darstellung waren. Man könnte jedoch fragen, ob man die Grenztypensalze hinlänglich rein darstellen kann und ob nicht bei der Convergenz der Quecksilbergehalte höherer Doppelsalze ziemlich bedeutende Beimischungen für die Analyse übersehen bleiben können. Die oben angeführten Werthe des spec. Gew., welche immer an Substanzen verschiedener Darstellungen gefunden worden sind, sind übereinstimmend. Ich will näher über die Bestimmungen des spec. Gew. an den Doppelsalzen zweier auch für die Regelmässigkeiten, betreffend die Molekularvolumina (Seite 539), besonders bemerklicher Sulfine, Methyläthyl-i-propylsulfin und Methyläthyl-n-propylsulfin, berichten.

Für die Darstellung von Methyl-i-propylsulfid und Methyl-n-propylsulfid wurde der unter 39° destillirende Antheil eines von Kahlbaum bezogenen Aethylmercaptans benutzt; die benutzten Isopropyl- und Normalpropylbromide, auch von Kahlbaum, zeigten völlig constante Siedepunkte. Aethylmercaptan wurde mit etwas mehr als berechneten Mengen Isopropylbromid

und alkoholischer Kalilösung gemischt, das Gemisch wurde einige Zeit in geschlossenen Röhren im Wasserbade erhitzt. Bei der Destillation des erhaltenen Sulfides ging der grösste Theil zwischen 100°—108° über, wovon bei erneuter Fractionirung der Antheil aufgenommen wurde, welcher bei 746 Mm. zwischen 105°—107°, zum grössten Theil zwischen 106°—107° (Faden ganz im Dampf) überdestillirte. Das spec. Gew. des Aethylisopropylsulfides wurde mit einer Westphal'schen Waage bei 15° zu 0,8350 bestimmt, woraus sich das Molekularvolum 124,5 berechnet. Das Sulfid wurde in Methyläthylisopropylsulfinjodid, dieses in Chlorid verwandelt.

$\left[(CH_3)(C_2H_5)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)CH.\right)S\Big]_2 PtCl_6$ gab 30,16 % anstatt 30,18 % Pt, spec. Gew. 1,840, 1,834; im Mittel 1,837; Mol.-Vol. also 351,6.

$(CH_3)(C_2H_5)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)CH.\Big)SCl + 2HgCl_2$ mit 57,56 % anstatt 57,47 % Hg hatte das spec. Gew. 2,890; Mol.-Vol. 241,0.

$(CH_3)(C_2H_5)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)CH.\Big)SCl + 6HgCl_2$. Für die Bestimmung des spec. Gew. wurde hier wie bei allen Grenztypensalzen Substanz benutzt, welche nach der als die gewöhnliche für Darstellung der Grenztypensalze bezeichneten Methode dargestellt war, also durch schnelle Ausfällung unter Abkühlung und Rühren aus einer Lösung, welche einen kleinen Ueberschuss an Sublimat enthielt; Ausgangsmaterial war öfters hier reines $RCl + 2HgCl_2$. Ein ähnliches Präparat, welches 67,41 % Hg (ber. 67,41 %) gab, zeigte das spec. Gew. 3,949; denselben Werth 3,949 zeigte eine Probe, welche 67,56 % Hg gab. Die Werthe des spec. Gew. bei Präparaten aus anderem Sulfidmaterial waren 3,944 und 3,951. Diese wohl übereinstimmenden Werthe müssen als gut angesehen werden; aus ihrer Mittelzahl 3,948 berechnet sich das Mol.-Vol. 451,0.

Alle Beimischungen würden die Werthe des spec. Gew. mindern. Einmischung von niederen Doppelsalzen würde natürlich diese Wirkung haben, aber auch beigemengtes freies Sublimat würde ähnlich wirken, weil es sich in dem Benzol lösen würde. Besonders bei diesem Doppelsalze ist eine andere Bei-

mengung denkbar. Methyläthylisopropylsulfinchlorid zersetzt sich beim Erwärmen der Wasserlösung ziemlich leicht, wahrscheinlich nach einer Reaction analog der von mir beim Erhitzen des Chloroplatinates beobachteten[1]), also in Isopropylchlorid und Methyläthylsulfid; zwar scheint diese Zersetzung durch den Zusatz von Quecksilberchlorid sehr geringfügig zu werden, doch wäre denkbar, dass bei der Darstellung des Grenztypensalzes eine Quantität Sulfid entstände, welche eine Beimischung von $(CH_3)(C_2H_5)S + HgCl_2$ bewirken würde. Als nun eine beträchtliche Menge der Verbindung $(C_2H_5)_2S + HgCl_2$ mit Quecksilberchloridlösung gekocht wurde, bis der grösste Theil sich gelöst hatte, fiel aus der heiss filtrirten und abgekühlten Flüssigkeit nur eine sehr kleine Menge eines festen Körpers aus; der überaus grösste Theil des Sulfids hatte sich verflüchtigt. Wenn auch eine Quantität des Sulfids bei der Darstellung dieses Grenztypensalzes entsteht, so hat es sicherlich genügend Zeit, sich in dem Maasse, als es entsteht, zu verflüchtigen. Uebrigens würde eine solche Beimischung sicher das spec. Gew. verringern; nun ist, wie unten gezeigt wird, das Auffallende bei dem spec. Gew. dieses Salzes, dass es so hoch ist. — Es kann bemerkt werden, dass ich bei keinem Sulfine eine Verschiedenheit in den Eigenschaften der Doppelsalze gefunden habe, je nachdem durch Ag_2O oder AgCl entjodet wurde; die kleine rückständige Jodmenge gelangt, wie es scheint, nicht in die Doppelsalze.

Aethylnormalpropylsulfid wurde in analoger Weise dargestellt; die in diesem Falle stürmische Bildungsreaction liess ich in einem Kolben mit Rückflusskühler erfolgen; von der Fraction 110°—118° wurde der Antheil aufgenommen, welcher bei 745 Mm. zwischen 116°—118° (zum grössten Theil über 117°; Faden ganz im Dampf) überdestillirte.

Spec. Gew. bei 15° 0,8477; Mol.-Vol. 122,7.

$[(CH_3)(C_2H_5)(CH_3.CH_2.CH_2.)S]_2PtCl_6$ mit 30,04 % anstatt 30,18 % Pt. Spec. Gew. 1,874, 1,871; im Mittel 1,8725; Mol.-Vol. 345,0.

$(CH_3)(C_2H_5)(CH_3.CH_2.CH_2.)SCl + 2HgCl_2$ mit 57,44 % anstatt 57,47 % Hg. Spec. Gew. 2,886; Mol.-Vol. 241,3.

---

[1]) Ber. 33, 829.

$(CH_3)(C_2H_5)(CH_3.CH_2.CH_2.)SCl + 6HgCl_2$. Ein Präparat, welches 67,55% anstatt 67,41% Hg gab, zeigte das spec. Gew. 3,899. Eine Probe dagegen, welche 67,76% Hg gab und also eine Beimengung von freiem Sublimat hatte, weshalb der Werth auch verworfen wurde, zeigte das spec. Gew. 3,889, also bei Gehalt an freiem Sublimat niedrigeren Werth, wie auch vorauszusehen war; diese Abweichung von einer Einheit der zweiten Decimale beruht auf einer durch die Analyse noch deutlich nachweisbaren Beimischung. (Ich habe daher auch einen älteren Werth 3,867 verworfen, wiewohl eine Analyse nicht vorliegt.) Grenztypensalze aus anderem Sulfidmaterial gaben die Werthe 3,905; 3,902. Die Mittelzahl 3,902 giebt das Mol.-Vol. 456,3.

Diese Werthe der spec. Gew. müssen als ziemlich genau angesehen werden. Man könnte noch die Frage stellen, ob nicht die spec. Gew. der reinen Substanzen nach der Darstellungsweise variiren können, und dies kann nicht völlig verneint werden. Ich habe für die Bestimmungen des spec. Gew. Grenztypensalze auch derart dargestellt, dass eine warme starke Lösung langsam erkaltete; ähnliche Substanzen gaben ziemlich variirende Werthe des spec. Gew., weil nach dieser Methode leicht Beimischungen hineinkommen, aber die höchsten so erhaltenen Werthe haben sich im Allgemeinen als bedeutend grösser erwiesen, als die Werthe für die nach der „gewöhnlichen" Methode dargestellten Doppelsalze. Die höchsten ähnlichen Werthe sind für das Methyldiäthylsulfinsalz 4,024 anstatt 4,015 (+ 0,009); für das Methyläthyl-n-propylsulfinsalz 3,917 anstatt 3,902 (+ 0,015); für das Methyläthyl-i-propylsulfinsalz 3,965 anstatt 3,948 (+ 0,017); für das Triäthylsulfinsalz 3,971 anstatt 3,936 (+ 0,035). Die Unterschiede sind zum Theil recht bedeutend und bei verschiedenen Doppelsalzen nicht immer gleich. In die später angeführte Tabelle nehme ich nur Werthe auf, welche mit den nach der gewöhnlichen Methode dargestellten Substanzen gefunden worden sind.

Zusammenstellung der beobachteten Doppelsalze.

Untersucht wurden die Doppelsalze von 29 einwerthigen Basen, nämlich von 18 Sulfinen, 9 substituirten Ammoniumbasen, Ammonium und Cäsium.

Doppelsalz vom	Typus	$RCl + 6HgCl_2$	geben	22	Chloride.
„	„	$RCl + 6HgCl_2 + H_2O$	geben	1	Chlorid
„	„	$RCl + 5HgCl_2$	„	2	„
„	„	$RCl + 4HgCl_2$	„	2	„
„	„	$RCl + 3HgCl_2$	„	6	„
„	„	$RCl + 3HgCl_2 + H_2O$	„	1	„
„	„	$RCl + 2^1/_2\ HgCl_2$	„	1 (2?)	„
„	„	$RCl + 2HgCl_2$	„	18	„
„	„	$RCl + 1^1/_2 HgCl_2$ (auch mit aq)	„	1	„
„	„	$RCl + 1HgCl_2$	„	alle in dieser Hinsicht untersuchten Chloride.	

Auch bei manchen Thetinchloriden sind höchste Doppelsalze vom Typus $RCl + 6HgCl_2$ beobachtet.

Das höchste darstellbare Doppelsalz war für 22 Basen $RCl + 6HgCl_2$, für eine $RCl + 6HgCl_2 + H_2O$, für zwei Basen $RCl + 5HgCl_2$, für eine $RCl + 4HgCl_2$, für eine $RCl + 3HgCl_2 + H_2O$, für zwei $RCl + 2HgCl_2$.

Das nächst höchste beim Abbau beobachtete Doppelsalz war von den Basen, deren höchstes Doppelsalz $RCl + 6HgCl_2$ war, für eine $RCl + 4HgCl_2$, für fünf $RCl + 3HgCl_2$, für eine (zwei?) $RCl + 2^1/_2 HgCl_2$, für zehn (neun?) $RCl + 2HgCl_2$, für drei $RCl + HgCl_2$, für zwei nicht untersucht; für die Base, deren höchstes Doppelsalz $RCl + 6HgCl_2 + H_2O$ war, war es $RCl + 3HgCl_2$; für die Basen mit dem höchsten Doppelsalz $RCl + 5HgCl_2$ war es bei einer $RCl + 1^1/_2 H_2O$, bei einer andern nicht untersucht; für die Base mit dem höchsten Doppelsalz $RCl + 4HgCl_2$ war es $RCl + HgCl_2$; $RCl + 3HgCl_2 + H_2O$ ging direct in $RCl + 2HgCl_2$ über.

Um entscheiden zu können, ob man aus diesen Daten einige allgemeine Schlüsse über die typische Gestalt der Verbindungsserien thun kann, muss man zuerst überlegen, wie die doppelten Tensionen, d. h. die verspätete Ausscheidung einiger Doppelsalze aufzufassen sei. Ich denke mir den Vorgang so: Gesetzt, dass in den Doppelsalzen die Moleküle $HgCl_2$ in einer bestimmten Weise um ein Attraktionscentrum geordnet seien, in $RCl + 6HgCl_2$ vielleicht in den Ecken eines Oktaëders, in niederen Doppelsalzen etwa in Figuren, welche Bruchstücke des Grenztypensalzes darstellen, so müssen wohl alle niederen Doppelsalze ohne weiteres in das Grenztypensalz durch Aufnahme von $HgCl_2$ übergehen können, dieses in den niederen

dagegen nur bei einer gewissen Ordnung des Abbaus. Alle bei den Tetraäthylammoniumdoppelsalzen gemachten Beobachtungen würden so eine einfache Erklärung finden. Bei den Ammoniumverbindungen wäre eine der Bildung von $2NH_4Cl + 3HgCl_2$ vorangehenden Polymerisirung von dem primär entstandenen $NH_4Cl + HgCl_2$ anzunehmen, bei den Methyldiisobutylsulfinverbindungen, wo deutliche Uebersättigungsphänomene vorliegen, sind mehrere Erklärungen denkbar. — Es ist wahrscheinlich, dass eine stabile Verbindung, über welche der Abbau geht, sich auch in der Regel ausscheidet, dass eine verspätete Ausscheidung darauf beruht, dass das so entstehende Doppelsalz nicht bei dem Abbau primär entstehen kann, sondern nur sekundär durch einen langsam verlaufenden Process. Wenn also auch in einzelnen Fällen bei zu schnellem Operiren ein vereinzeltes stabiles Doppelsalz der Beobachtung entgehen könnte, so würden doch die Abbauversuche völlig sichere Daten über den Typus der Verbindungsserien geben, dass nämlich zunächst unter den Grenztypensalzen Doppelsalze von viel niedrigerem Gehalt an Quecksilberchlorid kommen.

Nach dieser Auffassungsweise würde dann die Reaction in einem directen Uebergang von Quecksilberchlorid von der festen Phase zur flüssigen oder umgekehrt bestehen.

Eine andere Annahme wäre, dass die Reaction

$$[RCl + m\,HgCl_2] \longleftrightarrow [RCl + n\,HgCl_2] + \overline{m—n}\,HgCl_2$$

nur in der Lösung sich abspiele, dass also die auf dem Boden liegenden Doppelsalze nicht anders wirksam sind, als so, dass sie zur constanten Concentration in die Lösung übergehen. Nun können zwar ähnliche kleine Löslichkeiten, wie die von Silberhaloïdverbindungen, in Wasser Gleichgewichte reguliren, aber daraus geht doch nicht die Nothwendigkeit hervor, ähnliche Anschauungen zu benutzen, wenn es sich um Löslichkeiten (und Gasdrucken), die vielleicht unendlich klein sind, handelt. In dem hier vorliegenden Fall würde die Gleichgewichtsconstante der Reaction auf der messbaren Concentration von $HgCl_2$ und auf den nnmessbaren Löslichkeiten der zwei Doppelsalze in Aether beruhon, die Tension würde also durch die Gleichgewichtsconstante und die Löslichkeiten der zwei Doppelsalze bedingt sein. Die Unterschiede zwischen den

Tensionen zweier Grenztypensalze mit verschiedenem R, welche unter Abscheidung niederer Doppelsalze von demselben Typus zersetzt werden, würden also auf drei Factoren beruhen, nämlich auf Unterschieden: 1. der Gleichgewichtsconstanten, 2. der Löslichkeit der Grenztypensalze, 3. der Löslichkeit der niederen Doppelsalze; aber dann wäre es wohl völlig ausgeschlossen, dass einige einfache Regelmässigkeiten, welche die Grösse der Tensionen mit anderen Eigenschaften der Doppelsalze verknüpfen, gefunden werden könnten. Nun habe ich aber unverkennbare Regelmässigkeiten gefunden, welche die Tensionen mit der Constitution von R (Seite 535) und mit dem specifischen Gewicht des Doppelsalzes (Seite 539) verknüpfen. Wenn man überhaupt rein qualitativen Regelmässigkeiten eine Beweiskraft zuertheilt, so ist anzunehmen: die Verschiedenheiten der Tensionen werden nicht von einer complicirten Menge unabhängiger Bedingungen, sondern nur von einem Umstand regulirt, welcher kein anderer als die Affinität, mit welcher $HgCl_2$ gebunden wird, sein kann. — Uebrigens würde die obige Auffassungsweise speciell bei den Tetraäthylammoniumdoppelsalzen folgende Consequenz mit sich bringen: in der Aetherlösung müssen alle möglichen Combinationen zwischen RCl und $HgCl_2$ existiren; der überaus langsame Verlauf einiger Reactionen könnte dann nur darauf beruhen, dass ein Doppelsalz sich aus der Lösung sehr langsam ausscheidet, was bei einer Flüssigkeit von so kleiner Reibung wie Aether nicht wahrscheinlich ist. — Ich glaube berechtigt zu sein, im Folgenden diese Auffassungsweise nicht zu berücksichtigen.

Wir sehen, dass der hohe Typus $RCl + 6HgCl_2$ sehr hervortretend ist; weil so ausserordentlich viele Doppelsalzserien mit einem hierher gehörenden Doppelsalze endigen, so kann dies wohl nicht darauf beruhen, dass die Affinität zufällig gerade bei diesem Gliede zu schwach zu weiterer Addition wird, sondern deutet darauf hin, dass dieser Typus aus irgend einer Ursache wirklich nicht überschreitbar ist, gerade so wie die durch Maximalvalens oder höchste Coordinationszahl bedingten Typen. Ich nenne ihn Grenztypus und nehme als damit gleichwerthig den Typus $RCl + 5HgCl_2$, aber keine niederen an. In Betreff dieser beiden Grenztypen bemerke ich, dass bei den von mir untersuchten Basen nur die vom kleinsten

Molekularvolumen[1]) Grenztypensalze $RCl + 5HgCl_2$ geben (was jedoch nicht von den übrigen in der Litteratur beschriebenen Verbindungen $RCl + 5HgCl_2$ (S. 474) gilt). — Aehnliche Grenztypensalze müssen nun aus irgend einer Ursache begünstigt sein, was aus ihrem häufigen Vorkommen hervorgeht. Diese Begünstigung zeigt sich noch schroffer aus zwei anderen Umständen; die nächst niederen Doppelsalze, welche beim Abbau von Grenztypensalzen entstehen, enthalten niemals nur ein, aber in der Regel viele Molküle $HgCl_2$ weniger als das Grenztypensalz; wenn bei der regelmässigen Abhängigkeit der Tensionen von der Zusammenstellung von R (siehe S. 535) die Affinität nicht zum Zusammenhalten eines Grenztypensalzes zureicht, so ist das höchste Doppelsalz in der Regel von viel niedrigerem Typus, und wenn das Grenztypensalz nur in Gegenwart von Krystallwasser existenzfähig ist, so kommt man durch Wegnahme von dem Wasser zu einem viel niederen Doppelsalz. Der Typus der Verbindungsserien ist also sehr characteristisch. — Bei zwei- und dreiwerthigen Basen ist sehr wahrscheinlich, dass die entsprechenden Grenztypensalze nicht zweimal bezw. dreimal so viel Quecksilberchlorid für jedes Molekül der Base enthalten, wie die Grenztypensalze der einwerthigen Basen, sondern im Gegentheil etwa gleich viel davon.

Der Typus $R'Cl + HgCl_2$ scheint völlig allgemein zu sein und begrenzt nicht nur aus theoretischen, sondern auch aus praktischen Gründen das Untersuchungsgebiet nach unten, weil diese Chlorosalze, nur mit Ausnahme des Ammoniumsalzes, eine

---

[1]) Dass NH_4Cl und CsCl kleineres Molekularvolum wie die untersuchten organischen Basen besitzen, geht aus folgenden Daten hervor. Aus dem Molekularvolum für $(C_2H_5)_3SJ$ 157,5 (Nasini und Costa) bekommt man durch Abziehen des Unterschieds zwischen Cl und J 16,5, das Molekularvolum für $(C_2H_5)_3SCl$ 141, weiter durch Abziehen von dreimal des Incrementes für ein CH_2 16 das Mol.-Vol. von $(CH_3)_3SCl$, das kleinst-molekulare Chlorid, welches $RCl + 6HgCl_2$ giebt:

$(CH_3)_3SCl$ Mol.-Vol. ca. 93.

Da Ammoniumalaun das Mol.-Vol. 275, Cäsiumalaun 284 hat, so berechnet sich

NH_4Cl	Mol.-Vol.	35,7
CsCl	Mol.-Vol.	ca. 43.

nicht bestimmbare Tension besitzen. Unter den Verbindungen zweiwerthiger Basen spielt des Typus $R^{II}Cl_2 + 2HgCl_2$ dieselbe Rolle.

Beziehungen zwischen den Tensionen der Grenztypensalze $RCl + 6HgCl_2$ und der Constitution der Basen.

In folgender Tabelle sind die Tensionen der Grenztypensalze $RCl + 6HgCl_2$ gegen Aether verzeichnet. In der Columne A steht die Formel der Verbindung, daneben in Klammern die Zahl der Quecksilberchloridmoleküle in dem am Boden liegenden niederen Doppelsalze, in B stehen die am meisten sowohl von oben wie unten bestimmten Tensionen gegen reinen Aether bei 17°, in C eine beinahe vollständige Reihe der Tensionen der Sulfinchloriddoppelsalze gegen einen Aether von unbekanntem Gehalt an Wasser oder Alkohol, jedoch ist in einigen Fällen in dieser Reihe die völlige Sättigung vielleicht nicht erreicht. Die Zahlen bedeuten die in 5 Ccm. eines über der Verbindung gesättigten Aethers enthaltene Menge Sublimat. Eingeklammerte Werthe sind interpolirt. Mit ? sind Werthe versehen, welche sich nicht in die Regel des grösseren relativen Zuwachs kleinerer Tensionen fügen. (Siehe S. 444 und 448.)

A		B	C
$HgCl_2$		0,206	0,289
C_3; $(CH_3)_3SCl$ (2)	$+ 6HgCl_2$	0,100	0,145
C_4; $(CH_3)_2(C_2H_5)SCl$ (2)	„	0,045	—
C_5; $(CH_3)(C_2H_5)_2SCl$ (2)	„	0,028	0,045
C_6; $(C_2H_5)_3SCl$ (2)	„	0,036	0,056
$(CH_3)(C_2H_5)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle CH.\left.\right)SCl$ (2)	„	0,023	0,037
$(CH_3)(C_2H_5)(CH_2.CH_2.CH_2.)SCl$ (2)	„	0,055	0,084
C_7; $(CH_3)(C_2H_5)(CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.)SCl$	„	[0,072]	0,109
$(CH_3)(C_2H_5)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle CH.CH_2.\left.\right)SCl$ (3)	„	0,078	0,117
$(CH_3)(C_2H_5)\left(\begin{matrix}CH_3.CH_2\\CH_3\end{matrix}\right\rangle CH.\left.\right)SCl$ ($2\frac{1}{2}$?)	„	[0,043]	0,068
$(CH_3)(CH_3.CH_2.CH_2.)_2SCl$ ($2\frac{1}{2}$)	„	0,091	0,134

A		B	C
$(CH_3)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)CH.\Big)_2SCl$ (1)	$+ 6HgCl_2$	0,021	0,034
C_8; $(CH_3)(C_2H_5)(C_4H_9.CH_2.)SCl$ (2)	„	0,121	0,183 ?
$(CH_3)(CH_3.CH_2.CH_2.)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)CH.CH_2.)SCl$(3)	„	0,092	0,135
$(CH_3)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)CH.\Big)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)CH.CH_2.\Big)SCl$(3)	„	[0,055]	0,085
C_9; $(CH_3)(C_2H_5)\left(\begin{matrix}C_4H_9\\CH_3\end{matrix}\right)CH.\Big)SCl$ (3)	„	[0,053]	0,083
$(CH_3)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)CH.CH_2.\Big)_2SCl$ (2)	„	0,102	—
C_{11}; $(CH_3.)(C_4H_9.CH_2.)_2SCl$	„	existirt nicht	
$O{=}S\left(\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}\right)S(CH_3)Cl$ (2)	„	[0,014]	0,023
$(CH_3)(C_2H_5)(CO_2H.CH_2.)SCl$	„	—	0,078
$(CH_3)H_3NCl$	„	existirt nicht	
$(CH_3)_2H_2NCl$	„	existirt nicht	
$(CH_3)_3HNCl$ (2)	„	0,098	—
$(CH_3)_4NCl$ (1)	„	0,046	—
$(C_2H_5)_2H_2NCl$	„	existirt nicht wasserfrei	
$(C_2H_5)_3HNCl$ (2)	„	0,071	—
$(C_2H_5)_4NCl$ (2)	„	0,019	—
$(C_6H_5)(CH_3)_3NCl$ (1)	„	0,069	—

Wenn man die Tensionen der verschiedenen Doppelsalze mit einander vergleichen will, so entsteht die Schwierigkeit, dass die Grösse der Tension nicht nur von dem zersetzten, sondern auch von dem entstandenen Doppelsalz abhängt; am besten wäre es, wenn man nach der gegebenen Formel alle Tensionen als für die Salze $RCl + HgCl_2$ auf dem Boden berechnete, aber man brauchte dann exacte Werthe für die Tensionen der zwischenliegenden Doppelsalze, was in manchen Fällen fehlt. Ziemlich gut mit einander vergleichbar sind jedoch alle Tensionen mit Doppelsalzen desselben Typus auf dem Boden. Um etwaige Regelmässigkeiten aufzufinden, beschränken wir uns zunächst auf die grosse Zahl von Fällen, bei denen ein Doppelsalz $RCl + 2HgCl_2$ auf dem Boden liegt. — Wir können dann deutlich zwei einander zum Theil entgegengesetzte Einwirkungen

bemerken. Die Tensionen steigen in folgender Reihe: Methyldiäthyl-, Methyläthyl-n-propyl-, (Methyläthyl-n-butyl)-, Methyläthylamylsulfinverbindung. Sie sinken in der Reihe: Trimethyl-, Dimethyläthyl-, Methyldiäthyl-, Methyläthyl-i-propylsulfinverbindung sowie in der Reihe: Triäthyl-, Tetraäthylammoniumverbindung. Ob Substitution eines Wasserstoffatoms durch Methyl eine Senkung oder eine Erhöhung der Tension bewirkt, beruht also darauf, ob das Methyl dem centralen Schwefel- oder Stickstoffatome nahe oder fern steht. Der herabsetzende Einfluss ist in der Regel vorwiegend bei einer Substitution von Wasserstoff, welcher bei dem centralen Atome oder bei dem nächsten Kohlenstoffatom steht, sonst bemerkt man ein Ansteigen. Wir können also präciser sagen: Substitution eines Wasserstoffatoms, welches beim centralen Atome oder bei einem Kohlenstoffatome steht, welches unmittelbar an das centrale Atom gebunden ist, durch Methyl wirkt in der Regel herabsetzend auf die Tension ein, eine ähnliche Substitution eines vom centralen Atome weiter entfernten Wasserstoffatoms wirkt dagegen vergrössernd. — Dieselbe Regelmässigkeit zeigt auch die Reihe der Tensionen, wobei $RCl + 3HgCl_2$ auf dem Boden liegt, und es erscheint auch als sehr wahrscheinlich, dass diese Regel für die ganze Reihe gelten würde, wenn man durch Senkung der Tensionen, wenn $RCl + 3HgCl_2$ und $RCl + 2^1/_2 HgCl_2$ auf dem Boden liegt, Erhöhung derjenigen, bei denen $RCl + HgCl_2$ ausgeschieden ist, alle mit denjenigen, bei denen $RCl + 2HgCl_2$ auf dem Boden liegt, vergleichbar machen könnte.

Ueber die Substitution durch andere Gruppen als Methyl ist zu bemerken, dass Substitution von zwei β-ständigen Wasserstoffatomen durch die ziemlich indifferente, schwere Gruppe SO (unter Ringschliessung) die Tension der Grenztypensalze herabdrückt (von 0,028 beim Methyldiäthylsulfinsalze zu 0,014 beim Oxydiäthylendisulfidmethylsulfinsalz, wahrscheinlich beide mit $RCl + 2HgCl_2$ am Boden); dass weiter die Substitution von Methyl durch die sauren Gruppen Phenyl oder Carboxyl die Tensionen erhöht (von 0,046 beim Tetraäthylammoniumsalz zu 0,069 beim Phenyltrimethylammoniumsalz (beide mit $RCl + HgCl_2$ auf dem Boden), sowie von

0,045 beim Methyldiäthylsulfinsalz zu 0,078 beim Methyläthylthetinsalz.

Ueber die Tensionen der niederen Doppelsalze gegen reinen Aether giebt folgende Tabelle Auskunft.

RCl	+ 2 $HgCl_2$	+ 3 $HgCl_2$	+ 4 $HgCl_2$
$(CH_3)_3SCl$	0,018	—	—
$(CH_3)_2(C_2H_5)SCl$	0,009	—	—
$(CH_3)(C_2H_5)_2SCl$	0,006	—	—
$(C_2H_5)_3SCl$	0,002	—	—
$(CH_3)(C_2H_5)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right>CH.\left)SCl\right.$	(0,005)	—	—
$(CH_3)(C_2H_5)(CH_3.CH_2.CH_2.)SCl$	(0,007)	—	—
$(CH_3)(C_2H_5)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right>CH.CH_2.\left)SCl\right.$	—	0,018	—
$(CH_3)(C_2H_5\left(\begin{matrix}CH_3.CH_2\\CH_3\end{matrix}\right>CH.\left)SCl\right.$	(0,007)	—	—
$(CH_3)(C_2H_5)(C_4H_9.CH_2.)SCl$	0,007	—	—
$(CH_3)(C_2H_9)\left(\begin{matrix}C_4H_9\\CH_3\end{matrix}\right>CH.\left)SCl\right.$	—	(0,023)	—
$(CH_3)\left(\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right>CH.CH_2.\Big)_2SCl$	0,007	—	0,073
$CH_3)(C_4H_9.CH_2.)_2SCl$	0,012	—	—
$(CH_3)H_2NCl$	0,044	—	—
$(CH_3)_2H_2NCl$	0,008	—	—
$(CH_3)_3HNCl$	0,032	—	—
$(C_2H_5)_2H_2NCl$	—	0,040	—
$(C_2H_5)_3HNCl$	0,003		
$(C_2H_5)_4NCl$	0,002	0,009	—

Wir sehen, dass beim Ersatz von beim Schwefelatom stehenden Methyl durch Aethyl oder Isopropyl u. A. die Tension wie bei den Grenztypensalzen sinkt; bei den Ammoniumsalzen zeigt sich der herabsetzende Einfluss nur mit Ausnahmen. Die bei den Grenztypensalzen beobachtete Vergrösserung der Tensionen bei noch weiterer Verlängerung der Ketten ist hier nicht deutlich wahrzunehmen.

Schmelzpunkte einiger Grenztypensalze.

G. bedeutet: schmilzt unter Gasentwickelung. U. bedeutet: schmilzt nur unvollständig.

Doppelsalz		Schmelzpunkt	Tension
$OSC_4H_8S(CH_3)Cl$	$+ 6HgCl_2$	über 230° G.	0,014
$(CH_3)(C_2H_5)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)CH.\Big)SCl$	„	208° G.	0,023
$(CH_3)(C_2H_5)_2SCl$	„	203°	0,028
$(CH_3)_2(C_2H_5)SCl$	„	200°	0,045
$(CH_3)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)CH.\Big)_2SCl$	„	197° G.	0,021
$(C_2H_5)_3SCl$	„	189°	0,036
$(CH_3)(C_2H_5)\left(\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\right)CH.\Big)SCl$	„	175° G.	0,043
$(CH_3)_3SCl$	„	174°	0,100
$(CH_3)(C_2H_5)(CH_3.CH_2.CH_2.)SCl$	„	169°	0,055
$(CH_3)(C_2H_5)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)CH.CH_2.\Big)SCl$	„	ca. 147° U.	0,078
$(CH_3)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)CH.CH_2.\Big)_2SCl$	„	ca. 127° U.	0,102
$(CH_3)(CH_3.CH_2.CH_2.)_2SCl$	„	ca. 121° U.	0,091
$(CH_3)(CH_3.CH_2.CH_2.)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)CH.CH_2.\Big)SCl$	„	ca. 118° U.	0,092

Die Schmelzpunkte sind etwas unscharf; die letzten vier nur approximativ. Es besteht ein deutlicher Parallelismus zwischen den Schmelzpunkten und den Tensionen; niedrige Tension bedingt hohen Schmelzpunkt und umgekehrt, wiewohl natürlich noch andere Verhältnisse einwirken, wie das gewöhnliche Bestreben von Methylgruppen, die Schmelzpunkte zu erhöhen, weiter die Zersetzlichkeit der Derivate von Basen, welche die Gruppe R_2CH am Schwefelatom gebunden enthalten. — Dieser Parallelismus ist wohl so zu erklären, dass, je höher die Tension ist, bei um so niedrigerer Temperatur das Grenztypensalz in ein bei dieser Temperatur schon schmelzendes niederes Doppelsalz und freies Quecksilberchlorid zerfällt. Wenn dieser Zerfall bei allzu niedriger Temperatur stattfindet, so können die entstandenen geschmolzenen niederen Doppelsalze die grosse Menge freien Sublimats nicht völlig auflösen, sondern es entsteht ein trübes, halb geschmolzenes Gemisch, welches erst bei höherer Temperatur klar und völlig flüssig wird.

Specifisches Gewicht und Molekularvolum der Grenztypensalze.

In der Reihe A sind die Verbindungen, in B ihre Tensionen gegen reinen Aether, in C ihre specifischen Gewichte im Mittel, in D ihre Molekularvolumina, in E das Ansteigen des Molekularvolumens von der um ein CH_2 ärmeren Verbindung, in F die entsprechende Veränderung der Tension verzeichnet.

A		B	C	D	E	F
C_3; $(CH_3)_2SCl$ (2)	$+ 6HgCl_2$	0,100	4,169	417,0	—	
C_4; $(CH_3)_2(C_2H_5)SCl$ (2)	„	0,045	4,106	426,8	9,8	— 0,055
C_5; $(CH_3)(C_2H_5)_2SCl$ (3)	„	0,028	4,015	440,0	13,2	— 0,017
C_6; $(CH_3)(C_2H_5)(CH_3.CH_2CH_2.)SCl$ (2)	„	0,055	3,902	456,3	16,3	+ 0,027
$(C_2H_5)_2SCl$ (2)	„	0,036	3,936	452,4	12,4	+ 0,008
$(CH_3)(C_2H_5)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)CH.\Big)SCl_2$ (2)	„	0,023	3,948	451,0	11,0	— 0,005 —
C_7; $(CH_3)(CH_3.CH_2.CH_2.)_2SCl$ ($2^1/_2$)	„	0,091	3,794	473,0	—	—
$(CH_3)(C_2H_5)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)CH.CH_2\Big)SCl$ (3)	„	0,078	3,816	470,2	—	—
$(CH_3)(C_2H_5)\left(\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\right)CH.\Big)SCl$ ($2^1/_2$)	„	0,043	3,858	465,1	—	—
$(CH_3)\left(\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\right)CH.\Big)_2SCl$ (1)	„	0,021	3,854	465,6	—	—
Zum Vergleich						
$(CH_3)(C_2H_5)(CH_3.CH_2.CH_2.)SCl$	$+ 2HgCl_2$	0,007	2,886	241,3	—	—
$(CH_3)(C_2H_5)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)CH.\Big)SCl$	„	0,005	2,890	241,0	—	—
$[(CH_3)(C_2H_5)(CH_3.CH_2.CH_2.)S]_2PtCl_6$		—	1,872	345,0	—	—
$\left[(CH_3)(C_2H_5)\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)CH.\Big)S\right]_2PtCl_6$		—	1,837	351,6	—	—

Wenn wir zuerst die Grenztypensalze mit C_6 betrachten, so finden wir sehr überraschende Verhältnisse. In der Regel hat eine Isopropyl enthaltende Verbindung grösseres Molekularvolumen als eine analoge mit Normalpropyl. Dies ist auch bei schwefelhaltigen Verbindungen der Fall. Aethyl-n-propyl-

sulfid hat bei 15° das Mol.-Vol. 122,7, Aethyl-i-propylsulfid 124,5, also 1,8 grösser (Seite 526 und 527); das Chloroplatinat von Methyläthyl-n-propylsulfin hat das Mol.-Vol. 345,0, die entsprechende Verbindung von Methyläthyl-i-propylsulfin 351,6, also pro jede Gruppe Propyl 3,3 mehr; ähnliches ist wahrscheinlich bei allen einfacheren Sulfinsalzen, auch bei den Chlorosalzen der Fall. Bei den Doppelsalzen $RCl + 2HgCl_2$ sind die Verhältnisse anders, die beiden isomeren Verbindungen haben etwa dasselbe Mol.-Vol.; die Tension der Verbindung mit Normalpropyl ist grösser als diejenige der Isopropylverbindung. Bei den Grenztypensalzen sind die Verhältnisse noch abnormer, die Normalpropylverbindung hat bei viel höherer Tension auch viel grösseres Mol.-Vol. wie die Isopropylverbindung.

Wir können folgende Regel aufstellen: Von isomeren Doppelsalzen $RCl+6HgCl_2$ hat dasjenige mit grösserer Tension auch in der Regel grösseres Molekularvolum. Hieraus folgt als Correlat und wird auch durch die Werthe für die Doppelsalze mit C_3, C_4 und C_5 bestätigt, dass bei Vergrösserung des Alkaliradicales eines Doppelsalzes $RCl+6HgCl_2$ durch ein CH_2 die Tension grösser oder kleiner wird, je nach der Grösse des eintretenden Zuwachses an Molekularvolum. Je näher die Moleküle im Grenztypensalzcomplexe an einander gedrängt sind, um so kleiner ist die Tension.

Die Grenztypensalze mit C_7 sind schwieriger mit einander zu vergleichen, weil die Tensionen mit niederen Doppelsalzen verschiedener Typen auf dem Boden bestimmt sind. Durch eine Correction würde sicherlich die Ordnung zwischen den drei ersten Doppelsalzen nicht geändert werden, dagegen würden wohl die Tensionen des Methyldiisopropylsulfinsalzes (wobei $RCl + HgCl_2$ auf dem Boden liegt) und des Methyläthyl-sekbutylsulfinsalzes (mit $RCl + 2^1/_2 HgCl_2$) sowie die Molekularvolumina ziemlich gleich befunden werden; die Regel würde dann bestätigt.

Ueber die Volumverhältnisse bei der Bildung der Grenztypensalze ist Folgendes zu bemerken. Das Mittel der in Dammer's Handbuch angegebenen Werthe für das specifische Gewicht des Quecksilberchlorids giebt für das Molekularvolum

den Werth 50,2. 1 Mol. $(CH_3)(C_2H_5)(CH_3.CH_2.CH_2.)SCl + 2\,HgCl_2$ und 4 Mol. $HgCl_2$ würden also zusammen das Volum 442,1 besitzen, sie treten zum Grenztypensalze unter einer Volumzunahme von 14,2 zusammen. 1 Mol. $(CH_3)(C_2H_5)(CH.)(CH_3)_2.SCl + 2\,HgCl_2$ und 4 Mol. $HgCl_2$ vom Gesammtvolumen 441,8 treten zum Grenztypensalze mit einer Ausdehnung von 9,2 zusammen.

Theoretische Bemerkungen.

Wenn ich endlich meine Ansichten über die Constitution obiger Doppelsalze und über die sie zusammenhaltenden Kräfte darlegen will, so sind hier wie sonst, wenn von den unter der Benennung „Molekularverbindungen" zusammengefassten Verbindungen die Rede ist, meistens nur Vermuthungen auszusprechen.

Die Verfasser, welche früher Formeln für hierher gehörende Verbindungen aufgestellt haben, behandelten sie immer in Zusammenhang mit der anderen Classe Quecksilberchloriddoppelsalze, den Chlorosalzen, deren an Quecksilberchlorid reichster Typus $RCl + HgCl_2$ ist. Blomstrand[1]) schrieb ähnliche Salze $R-Cl^{III}=Cl^{III}-Hg-Cl^{I}$, die Analogie der Gruppe $(Cl^{III}=Cl^{III})^{II}$ mit einem Sauerstoffatom in Sauerstoffsalzen hervorhebend; dieses Schema veranlasste Remsen, die später von Wells und seinen Mitarbeitern widerlegte Regel aufzustellen, dass höchstens so viele Moleküle Alkalichlorid zu einem anderen Metallchlorid addirt werden können, wie letzteres Chloratome enthält. — Für das Doppelsalz $RCl + 2\,HgCl_2$ schrieb nun Blomstrand eine völlig gleichartige Formel (mit modernisirter Schreibweise) $R-Cl^{III}=Cl^{III}=Hg-Cl^{III}=Cl^{III}-Hg-Cl^{I}$. Noch höhere Doppelsalze waren damals nicht bekannt; für ein Doppelsalz $RCl + 6\,HgCl_2$ würde man eine 20gliederige Kette erhalten. — Auf dem Boden der Valenztheorie hat man übrigens auch andere Formeln einführen können, indem es bald R^I ist, welche durch Erhöhung seiner Valenz zum Zusammenhalten des Complexes

[1]) Chemie der Jetztzeit.

mitwirkt, bald das weniger positive Metall, welches seine Valenz erhöht; ähnliche Annahmen sind als Grundlage für Formeln der hier betrachteten Doppelsalze niemals verwendet worden und sind wohl auch dazu ungeeignet. Uebrigens sind alle diese Valenzformeln zur Zeit ziemlich unbeachtet.

Werner hebt bekanntlich noch stärker als Blomstrand die Analogie zwischen den „Chlorosalzen" und Sauerstoffsalzen hervor, stellt sie aber in ganz anderer Weise dar. Die Valenz ist für ihm nicht die einzige die Moleküle zusammenhaltende Kraft. Wenn ein Metall seine Valenzen durch negative Gruppen abgesättigt hat, so kann es sehr wohl noch weitere Neigung haben, den umgebenden Raum durch Materie zu erfüllen, bis die „Coordinationszahl" des Metalles erreicht ist. Wenn $HgCl_2$ mit RCl ein Doppelsalz bildet, so werden keine freien Valenzen bethätigt, sondern RCl wird an unbesetzten Coordinationsplätzen des Quecksilberatoms addirt und zwar in der Weise, dass Chlor in RCl an das Quecksilberatom gelagert wird unter Bildung eines negativen Complexes, dessen Werthigkeit auf der Zahl in dieser Weise addirter Chloratome beruht. Das Chlorosalz $RCl + HgCl_2$ wird dann $R^I\left(ClHg\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right)^I$ geschrieben; die obere Grenze der Addition wird durch die höchste Coordinationszahl des Quecksilbers bestimmt, welche wie für Metalle überhaupt 6 ist; zum alkalireichsten Typus würde $R_4^I(PbCl_6)^{IV}$ gehören (analoge Quecksilberchloridverbindungen sind nicht bekannt). — In Betreff der Ursache zur Bildung ähnlicher negativer Complexe ergiebt sich nach Abegg und Bodländer[1]), dass z. B. in KCl und H_2O die negativen Theile $\overline{Cl}$ bezw. $\overline{O}$, welche relativ kleine „Elektroaffinität" besitzen, diese durch Hinzuaddiren von ungeladenen Complexen negativen Characters wie $HgCl_2$ oder SO_3 zu erhöhen bestrebt sind, mit welchen sie grössere negativ geladene Complexe von grösserer Elektroaffinität bilden. Wenn man die Frage umkehrt, kann man die Ursache davon, dass $HgCl_2$ und SO_3 KCl bezw. R_2O addiren, darin suchen, dass die zwei ungeladenen Complexe $HgCl_2$ und SO_3 von negativem Character bestrebt sind, eine elektrische Ladung aufzunehmen, was nur dadurch geschehen kann, dass sie das

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 20, 453.

negative Ion einer dissociirbaren Verbindung zur Bildung eines negativ geladenen Complexes addiren.

Wenn Werner in sein System ähnliche hohe Doppelsalze, wie die hier abgehandelten, einfügen will, so drückt seine Formel eine Wiederholung desselben Processes aus, durch welche $R(HgCl_3)$ entstand. Nach der für $KCl + 2AuCl_3$ angegebenen Formel [1]) würde $RCl + 2HgCl_2$ so zu schreiben sein: $R^I\left[\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}HgClHg\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right]^I$. Werner hat die von Topsöe dargestellten hohen Doppelsalze berücksichtigt, bemerkt aber nur, dass die Complexe $(HgCl_2)_5$ eine grosse Bildungstendenz haben (nach Topsöe's von mir berichtigten Formeln). Er scheint also gegen die langen Kettenformeln, die sich für diese ergeben würden, kein Bedenken zu hegen (ähnliche führt er auch für anhydrosaure Salze aus). Diese erhebliche und auch von Jörgensen gebührend hervorgehobene Abweichung von seinem gewöhnlichen Schema für die Formeln unorganischer Verbindungen dürfte, wie ich zu zeigen suchen werde, nicht nothwendig sein.

Gemeinschaftlich für Blomstrand's und Werner's Formeln dieser hohen Doppelsalze ist, ihrer so verschiedenen Ausgangspunkte ungeachtet, der Umstand, theils dass beide ohne weiteres annehmen, dass ein wenigstens formell völlig analoger Prozess stattfindet, wenn $HgCl_2$ ein Alkalichlorid addirt und es dann noch ein weiteres Molekül $HgCl_2$ addirt, theils dass beide die Componenten der hohen Doppelsalze in einer langen Kette anordnen. Ich bin nun der Meinung, dass ähnliche Kettenformeln in diesem Fall zu verwerfen sind, vor allem weil ich glaube, dass Kettenformeln nicht zu benutzen sind, wenn nicht wirkliche Gründe dazu vorliegen; wenn auch die abnorme Trägheit der Kohlenstoffbindungen lange Kohlenstoffketten stabil macht, so dürfen doch im Allgemeinen Kettenbildung als gegen mehr geschlossene Gebilde sehr wenig begünstigt angesehen werden. Aber insbesondere in diesem Falle scheinen die von mir beobachteten Thatsachen an sich eine Kettenformel völlig auszuschliessen. Was die Existenz der nicht überschreitbaren, für eine grosse Menge Basen gleichen Grenztypen bewirken sollte, ist unmöglich zu verstehen und eine

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 9, 405.

Analogie bei den Kohlenstoffketten fehlt gänzlich; aber wenn es auch wegen einer successiven Ermüdigung der kettenbildenden Affinität eine gewisse Grenze gebe und diese aus einer unbekannten Ursache für alle dieselbe wäre, so müsste wohl doch dann jedes höheres Doppelsalz nur um 1 Mol. $HgCl_2$ reicher als das nächst niedere sein.

Es scheint mir keine andere Auffassung von der Structur dieser Doppelsalze möglich, als die Quecksilberchloridmoleküle um einen Anziehungspunkt angehäuft anzunehmen. Bis dahin erscheint alles klar, aber dann steht man vor verschiedenen Möglichkeiten, zwischen denen eine endgültige Entscheidung wohl noch nicht möglich ist. Man kann entweder das positive oder das negative Radical von RCl als Attractionscentrum annehmen, man kann auch über die zusammenhaltenden Kräfte verschiedene Annahmen machen. — Wenn das negative Radical das Attractionscentrum wäre, so könnte das Doppelsalz als das Salz von R mit einer complexen hochmolekularen Säure aufgefasst werden; die Ionen wären $\overset{+}{R}$ und $Cl(\overline{HgCl_2})_6$. Wäre das positive Radical das Attractionscentrum, so würde entweder das positive Ion $HgCl_2$ enthalten oder auch könnte man, was wohl plausibler erscheint, annehmen, dass diese hohen Doppelsalze nur als ganze Moleküle existiren, welche bei der Ionisirung in $\overset{+}{R}$, $\overline{HgCl_3}$ und freies Sublimat zerfallen. Ich habe früher erwähnt, dass der hochgradige Zerfall der Doppelsalze in der Wasserlösung ein Studium ihres Verhaltens bei der Elektrolyse vereitelt; dann scheint auch die Möglichkeit wegzufallen, ein entscheidendes Argument für eine der Formeln zu bekommen.

Bei der Annahme des negativen Radicals Cl als Attractionscentrum ist zuerst zu bemerken, dass man eine wenigstens formell mögliche Valenzformel für die Grenztypensalze RCl + 6 $HgCl_2$ konstruiren kann, nämlich wie ich früher[1]) vorgeschlagen habe, $R^{I}—Cl^{VII}\left[\begin{matrix}Cl^{III}—Hg—Cl^{I} \\ Cl^{III}—Hg—Cl^{I}\end{matrix}\right]_3$. Ein besonderes Ver-

[1]) Ofversigt of K. Vet.-Akad. Förhandl. 1896, 467.

trauen zu dieser Formel hege ich jetzt nicht; man hätte einen völlig bestimmten und regelmässigen Verlauf beim Abbauen eines ähnlich construirten Doppelsalzes zu erwarten, so dass zuerst $RCl + 4HgCl_2$, dann $RCl + 2HgCl_2$ entstände, was nicht entfernt zutrifft; das Regellose im Vorkommen niederer Doppelsalze scheint gegen diese Formel zu sprechen. — Wenn wir diese Fragen nach den zusammenhaltenden Kräften unentschieden lassen, und nur ganz allgemein die Grenztypensalze als Salze einer complexen Säure, also $\overset{+}{R}\,[\overline{Cl}(HgCl_2)_6]$ betrachten, so dürfte eine ähnliche Auffassung zuerst als die annehmbarste erscheinen, als die, welche diesen Körpern den ungesuchtesten und natürlichsten Platz unter bekannten Verbindungen anweist. Dennoch giebt es Umstände, welche entschieden dagegen zu reden scheinen. Das anziehende Radical in allen Doppelsalzen würde dann dasselbe, Cl, sein, aber dabei ist überraschend, dass der Grenztypus bei allen Verbindungen mit einwerthigem R^I doch nicht immer derselbe ist, indem neben den gewöhnlichen Doppelsalzen $RCl + 6HgCl_2$ auch $RCl + 5HgCl_2$ vorkommt. Schwerer ist folgender Einwand: aus jeder Formel, nach welcher man annimmt, dass die Quecksilberchloridmoleküle beim negativen Radical in RCl gebunden sind, ist zu folgern, dass die Grenztypen mehrwerthiger Basen Multiple von dem der einwerthigen sind; $R^I[Cl(HgCl_2)_6]$ würde $R^{II}[Cl(HgCl_2)_6]_2$ entsprechen. In der That würde ich, wenn definitiv bewiesen wäre, dass so nicht der Fall liegt, meinen, dass jede Formel, mit den Quecksilberchloridmolekülen an Cl gebunden, angeschlossen wäre; nun sind die bekannten Verbindungen von $R^{II}Cl_2$ und $R_1{}^{III}Cl_3$ mit 5—7 $HgCl_2$ doch allzu wenig, als dass man definitiv behaupten könne, dass sie den Grenztypen bei R^ICl völlig analogen, nicht überschreitbaren Typen angehören, wiewohl schon ihre hohe Symmetrie dafür zu reden scheint.

Bei Annahme des positiven Radicals als Attractionscentrum kann man, um einen bequemen Uebergang von den Chlorosalzen zu den höheren Doppelsalzen zu bekommen, annehmen, dass das Molekül dieser höheren Doppelsalze als festeren Kern die Chlorosalzcomplexe $R(HgCl_3)$ enthält. Die Anlagerung der übrigen Quecksilberchloridmoleküle an R würde dann eine

wenigstens formelle Aehnlichkeit mit der Anlagerung von Krystallwasser nach Werner darbieten. Es wäre dann anzunehmen, dass die meisten R^{I} die coordinirte Zahl 6, wenige (die von kleinerem Molekularvolum? Siehe S. 532) die Zahl 5 besitzen, so dass, wenn schon ein Coordinationsplatz durch die Gruppe ($HgCl_3$) besetzt ist, jene noch 5, diese 4 Mol. $HgCl_2$ addiren können. Bei den wenigen Doppelsalzen $RCl + \frac{2n+1}{2} HgCl_2$ nehme ich als wahrscheinlich an, dass ein Quecksilberatom mit der Coordinationszahl 4 anstatt gewöhnlich 3 auftritt. Dass die Coordinationszahl bei den meisten einwerthigen R = 6 ist, beruht wohl zum Theil auf der grossen Symmetrie der so entstandenen Gebilde. Bei zweiwerthigen unorganischen Radicalen R^{II}, wo wohl die zwei negativ geladenen Gruppen ($HgCl_3$) möglichst entfernt von einander, also einander gegenüber sich lagern, dürfte wohl auch dieselbe Coordinationszahl 6 begünstigt sein; bei den dreiwerthigen Radicalen R^{III} würde derselbe Umstand bewirken, dass die 3($HgCl_3$) sich symmetrisch in einer Zone lagern, wo kein weiteres $HgCl_2$ Platz findet, was die Coordinationszahl 5 herbeiführen dürfte; dafür scheinen auch die bekannten Daten zu sprechen. Bei zweiwerthigen organischen Basen sind dagegen die Ladungen an bestimmt verschiedenen Plätzen im Molekül gebunden, man kann hier nicht im Voraus bestimmen, ob die ganzen positiven Complexe wie ein Attractionscentrum wirken oder wie zwei, von welchen jedoch jedes einen Coordinationsplatz des anderen besetzt; die bekannten Thatsachen können auch diese Frage nicht beantworten, weil keine Analysen höhere Doppelsalze wie $R^{II}Cl_2 + 7HgCl_2$ anzeigen, aber andererseits die Umstände bei der Darstellung keine völlige Garantie geben, dass hier die Grenze erreicht ist. — Von dem in mehreren Fällen beobachteten Krystallwasser bei hohen Doppelsalzen ist wohl am einfachsten anzunehmen, dass es als dem positiven, als Attractionscentrum fungirenden Radical zugehörend anzusehen ist.

Ich habe oben erwähnt, was für die Gestalt dieser Verbindungsserien typisch ist, nämlich die Begünstigung des sehr hohen Grenztypus und der grosse Unterschied im Gehalt von

Quecksilberchloridmolekülen zwischen dem Grenztypensalze und dem nächst niederen Doppelsalze. Ich werde nun prüfen, ob dieser Serientypus in einen früher bekannten einzureihen ist.

Wenn wir die nicht allzu vielen Verbindungsklassen betrachten, wo vollständige Verbindungsserien bekannt sind, so erscheint der Serientypus der hohen Doppelsalze völlig vereinzelt. Wenn wir z. B. die Verbindungen des Chlors mit anderen Elementen betrachten, so können wir zwei einander doch wesentlich ähnliche Serientypen unterscheiden. Als Beispiele des einen Typus können folgende Serien angeführt werden: $InCl-InCl_2-InCl_3$; $TiCl_2-TiCl_3-TiCl_4$; $VCl_2-VCl_3-VCl_4-VCl_5$; $CrCl_2-Cl_3$; $(MoCl_2)-MoCl_3-MoCl_4-MoCl_5$; $WCl_4-WCl_5-WCl_6$; $UCl_3-UCl_4-UCl_5$ u. s. w. Hierher gehören die Verbindungen des Chlors mit positiveren Metallen (überhaupt aus den positiveren verticalen Nebenreihen Mendelejeff's nebst den meisten der achten Gruppe); vom niedrigsten bis zum höchsten Glied der Reihe ist diese ununterbrochen, so dass der Unterschied in der Zusammensetzung zwischen zwei benachbarten Gliedern immer derselbe ist, indem je eine Valenz des Metalles durch Chlor gesättigt wird; die Maximivalenz des Metalles setzt wohl der Addirung von Chlor eine obere Grenze, aber der höchste mögliche Typus ist gar nicht begünstigt, wie man z. B. bei den Elementen der Chromgruppe wahrnimmt. Aehnliche Regeln gelten auch für die entsprechenden Oxydreihen, nur giebt es bei langen Oxydreihen oft eine Lücke, auf deren einer Seite basische, während auf der anderen entschieden saure Oxyde stehen, welcher Umstand bei den Chloriden keine ähnliche Rolle spielt. — Als Beispiele des anderen Typus mögen $SnCl_2-SnCl_4$; PCl_3-PCl_5; $PtCl_2-PtCl_4$ u. s. w. angeführt werden. Hierher gehören die Verbindungen weniger positiver Metalle sowie der Nichtmetalle mit Chlor; die Regeln für die Reihen sind denjenigen des ersten Typus ähnlich mit der Ausnahme, dass das chloraddirende Element je zwei Valenzen durch Chlor absättigt. Vielleicht liegen hier die nicht durch Hineinspielen elektrischer Gegenstände getrübten Gesetze der Valenzverbindungen vor. Völlig denselben Gesetzen folgen die entsprechenden Oxydreihen; es kann bemerkt werden, dass man beim Stickstoff zwei wohl markirte Oxydreihen unterscheiden kann, die eine mit N_2O, N_2O_3, N_2O_5, die

der Hydratreihe (HNO), HNO_2, HNO_3 entsprechen, die andere mit NO und NO_2, welche keine Hydrate geben; unter den Oxyden des Chlors haben wir die Hydratreihe HClO, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$, von einer nicht hydratbildenden Nebenreihe haben wir nur ClO_2.

Wohlbekannte Reihen haben wir auch unter den Verbindungen, welche entstehen, wenn ein negativer, aber ungeladener Complex (Oxyd oder Chlorid) ein anderes Oxyd oder Chlorid addirt, wobei ein höheres Salz, ein Sauerstoffsalz oder Haloidosalz entsteht. So z. B. (unter Me ist ein Aequivalent eines positiven Radicals verstanden): $MePO_3$ (Meta)—$Me_2PO_{3½}$ (Pyro)—Me_3PO_4 (Orthophosphat); $MeCrO_{3½}$ (saures)—Me_2CrO_4 (neutrales Chromat); $MeJO_4$—$Me_2JO_{4½}$—Me_3JO_5—$Me_4JO_{5½}$—Me_5JO_6—$Me_6JO_{6½}$. Die oben und unten liegenden Fortsetzungen dieser Reihen, welche anhydrosaure und anhydrobasische Salze genannt werden, sind nicht einzufügen. Weiter $MeHgCl_3$—Me_2HgCl_4—Me_3HgCl_5; $MeCdCl_3$—Me_2CdCl_4—Me_3CdCl_5—Me_4CdCl_6; $MeTlCl_4$—Me_2TlCl_5—Me_3TlCl_6. Zwar sind hier nur ausnahmsweise vollständige Reihen mit demselben Me bekannt, wahrscheinlich scheint es jedoch, dass, wenn man einen systematischen Abbau ähnlicher Salze vornehmen könnte, vollständige Reihen von diesem Typus entstehen würden, was wohl auch für die Fälle gelten würden, wo wie bei Chloroplatinaten, Ferro- und Ferricyaniden u. s. w. ein höchster Typus begünstigt erscheint. Die Reihen sind auch hier continuirlich, indem je ein Aequivalent des basischeren Chlorides oder Oxydes addirt wird, der von der Coordinationszahl bedingte höchste Typus ist im Allgemeinen nicht begünstigt; die Reihen sind denen der Chloride der positiveren Metalle auffallend ähnlich, indem jedes Glied der Reihe sich vom nächst niederen dadurch unterscheidet, dass in diesem Falle das positive Metall, in jenem der negative Complex eine Elektricitätseinheit mehr aufnehmen kann. — Noch mehrere Serientypen sicher zu unterscheiden, dürfte zur Zeit nicht möglich sein. Wir sehen, dass die erwähnten Reihen in der Regel continuirlich sind, d. h. der Unterschied in der Zusammensetzung zwischen zwei benachbarten Gliedern ist die ganze Reihe hindurch derselbe; der höchste mögliche Typus ist im Allgemeinen nicht begünstigt.

Die Verbindungsserien der hohen Quecksilberchloriddoppel-

salze sind auffallend von den soeben erwähnten verschieden. In folgender Weise glaube ich, dass man diesen Serientypus mit den früher bekannten vereinigen kann. Ich nehme an, dass, nachdem $RHgCl_3$ entstanden, noch chemische Affinität übrig ist, welche Quecksilberchloridmoleküle zu addiren strebt. (Ich sehe im Folgenden von den seltenen Verbindungen $RCl + \frac{2n+1}{2} HgCl_2$ ab, welche wohl ohne grössere Mühe in das folgende Schema eingefügt werden könnten.) In derselben Weise wie in den früher erwähnten Serien nimmt nun diese chemische Affinität continuirlich ab, so dass jedes neue $HgCl_2$ mit kleinerer Affinität, also mit kleinerem Verlust an Arbeitsenergie addirt wird; jede neue um ein Mol. $HgCl_2$ reichere Stufe würde also höhere Tension wie die vorangehende besitzen, die Reihe würde $RHgCl_3$, $RCl + 2HgCl_2$, $RCl + 3HgCl_2$ u. s. w. werden; sie würde in den von Fall zu Fall variirenden Abständen enden, wo die noch übrige Affinität zur Addition noch eines $HgCl_2$ nicht zureicht; der höchste mögliche Typus würde nicht begünstigt werden; der Typus der Serien würde den oben erwähnten in Allem ähneln. Hier greift jedoch ein anderes Moment ein; es ist klar, dass die Attraction zwischen Massen, welche sich im Grossen als Gravitation kundgiebt, auch zwischen den kleinsten Massen stattfinden muss, und ich nehme nun an, dass diese Massenattraction (sei es, dass sie in den kleinsten Abständen umgekehrt proportionell dem Quadrate oder einer höheren Potenz des Abstandes wirkt), welche in den meisten Fällen neben den viel stärkeren chemischen Kräften nicht unterschieden werden kann, eben bei diesen Doppelsalzen von so grosser relativer Bedeutung für den Zusammenhalt des Moleküls wird, dass sie einen deutlichen Einfluss auf den Serientypus ausüben kann; die Verhältnisse sind ja hierfür ausserordentlich günstig, die chemische Affinität ist sehr klein, das Molekulargewicht (das specifische und absolute) der entstandenen Complexe ist ungewöhnlich gross. Aber diese Massenattraction muss auf die Verbindungsserien einen ganz anderen Einfluss haben, als die rein chemische Affinität, indem die von jener bewirkte Attraction auf Quecksilberchloridmoleküle durch die Addition jedes neuen Moleküls nicht im Geringsten schwächer wird, sondern im Gegentheil wegen der vergrösserten Masse

bedeutend ansteigt. Wenn nun z. B. $RHgCl_3$ unter dem Einfluss dieser beiden Kräfte ein Quecksilberchloridmolekül addirt, so ist einerseits die rein chemische Affinität für die Addition von noch mehr Mol. $HgCl_2$ kleiner, andererseits die Massenattraction grösser geworden; es kann also geschehen, dass die Gesammtattraction für weitere $HgCl_2$ bei der gegebenen Temperatur entweder grösser oder kleiner geworden ist; nur in letzterem Falle kann eine Verbindung $RCl + 2HgCl_2$ existiren (also niedrigere Tension als höhere Doppelsalze besitzen). Je mehr $HgCl_2$-Moleküle addirt sind, um so grösser wird die Massenattraction, um so kleiner die rein chemische Affinität, so dass die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Doppelsalz eines gewissen Typus niedere Tension wie höhere Doppelsalze habe und also existenzfähig sei, kleiner wird, je höher der Typus ist; dies muss natürlich bewirken, dass der (von einer symmetrischen Raumerfüllung bedingte?) Grenztypus gegen nächst niedere Typen begünstigt wird, so dass, wenn überhaupt die gesammte Attraction zum Zusammenhalten eines Doppelsalzes von sehr hohem Typus zureicht, dieses in der Regel nur dem Grenztypus angehören kann. Endlich ist zu bemerken, dass schon die Thatsache, dass die Grenztypensalze aus den niederen Doppelsalzen und Quecksilberchlorid unter bedeutender Ausdehnung entstehen, zeigen dürfte, dass dennoch der Einfluss der Massenattraction beim Zusammenhalt sogar der Grenztypensalze gegen den der rein chemischen Affinität klein ist; ihr bestimmender Einfluss auf die Serientypen ist vielleicht so zu deuten, dass die rein chemische Affinität für die Addirung noch eines $HgCl_2$, nachdem eine gewisse Stufe erreicht ist, dann nur wenig durch jede neue Addition eines Mol. $HgCl_2$ verkleinert wird.

Das soeben Gesagte gilt, sei es, dass R oder Cl als Attractionscentrum betrachtet wird. Ich will zuletzt bemerken, dass, diesen Einfluss der Massenattraction vorausgesetzt, eine sonst sehr auffallende Thatsache durch Annahme von R als Attractionscentrum sehr einfach erklärt werden kann. Dass Ersatz eines am centralen Atome in R stehenden Wasserstoffatoms durch Methyl, eines Methyls durch Aethyl, eines Aethyls durch Isopropyl u. s. w. auf die chemische Affinität einen bedeutenden Einfluss ausüben kann, ist nach bekannten Analogien

(bei Carbonsäuren u. s. w.) nicht befremdend; diese positivirende Substitution vermindert die Tensionen, d. h. vergrössert die Affinität. Dagegen ist es überraschend und meines Wissens ohne Analogie, dass Substitution eines weit entfernt in einer Kette stehenden Wasserstoffatoms durch Methyl auf die chemischen Eigenschaften einen grösseren Einfluss ausübt; eine ähnliche Substitution erhöht nun erheblich die Tension, d. h. vermindert die Affinität, aber nur in den Grenztypensalzen (S. 535). Eine ähnliche Substitution führt Zuwachs sowohl der Masse wie des Volums herbei; wenn wir die rein chemische Affinität im Grossen ungeändert annehmen, so ist es nur die Massenattraction, welche beeinflusst wird, und zwar so, dass der Zuwachs an Volum sie zu verkleinern, der Zuwachs an Masse sie zu vergrössern strebt; wir brauchen also nur anzunehmen, dass bei dieser Substitution jener Einfluss diesen überwiegt, um das Verhalten zu begreifen.

Upsala, Universitätslaboratorium im August 1902.

Nachträgliche Bemerkungen.

Zu Seite 437. Ich habe gesagt, es verstehe sich von selbst, dass CB kleiner als AB sei; dies ist auch nothwendig, wenn die Reaction mit doppelten Tensionen so vorgeht wie angegeben, nämlich, dass zuerst B dann C sich ausscheidet. Aber es wäre auch denkbar, wiewohl ich keine solchen Fälle aufgefunden habe, dass C sich primär ausscheidet, aber nur metastisch ist, so dass nach beginnender Ausscheidung von B alles C verschwinden muss; dann muss AB grösser als AC und CB grösser als AB sein; CB wäre dann wohl nicht zu bestimmen, weil, sobald die Tension schon höher als AC geworden ist, C in A übergeht. Aehnliches ist bei Krystallwasserverbindungen von van't Hoff (Z. f. Elektrochemie, 1902, S. 575) für Calciumsulfat gefunden. Aus der daselbst mitgetheilten Discussion finde ich, dass die Formel schon einige Zeit früher von Ostwald publicirt ist (wiewohl ohne Thatsachenmaterial), was ich beim Niederschreiben des Textes nicht wusste.

Zu Seite 447. Später habe ich in der Litteratur einige Angaben über das Molekulargewicht von Wasser in Aetherlösung gefunden. Nach Walker (Z. physik. Ch. 5, 196) besteht es aus Doppelmolekülen, was mit den von mir gefundenen Zahlen völlig unvereinbar ist. Nach Nernst (Z. physik. Ch. 8, 134) und Linebarger (das. 13, 504) besteht es zwar zum grössten Theil, aber nicht völlig aus einfachen Molekülen. Diese Angabe ändert nicht die Formel, aber für C_{H_2O} würde nicht der totale Wassergehalt gesetzt werden; man

müsste die Formel mit einer nach *N*:s und *L*:s-Zahlen aufgestellten Formel combiniren. Diese Rechnung habe ich nicht ausgeführt, weil *N*:s und *L*:s-Zahlen sich auf die Siedetemperatur des Aethers beziehen, und übrigens für die einfache Formel $\frac{[C_{(H_2O)^2}]}{[C_{H_2O}]^2}$ = Const. keine völlig gute Constante geben. Eine Schätzung zeigt, dass die von mir angegebenen Werthe von *k* in der Art geändert würden, dass bei den Zahlen für $HgCl_2$ der Gang compensirt oder wohl ein wenig übercompensirt würde, d. h. bei steigendem Wassergehalt würden die Werthe für *k* ein wenig sinken, bei den Zahlen für $(CH_3)_4NCl + 6\,HgCl_2$ würde sich ein ähnlicher, aber mehr ausgeprägter Gang zeigen. Die Annäherung zur Constanz für die Werthe von *k* würde etwa gleich gross, wie bei den in dem Text angeführten Zahlen sein; die Abweichungen würden aber einen völlig entgegengesetzten Sinn haben; sie könnten vielleicht auf Hydrolyse zurückgeführt werden. Bei den relativen Grössen der *k*-Werthe auf S. 448 treten keine bedeutenden Aenderungen ein.

Zur Kenntniss der p- und o-Nitrobenzolsulfonsäure;

von

Th. Wohlfahrt.

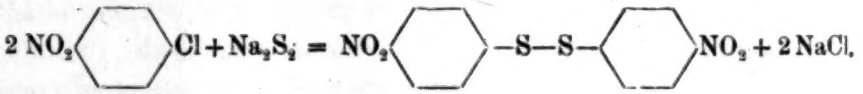
Im Chem. Centralbl. 72 I [1901] S. 1393 wird über Arbeiten von C. J. Blanksma[1]) referirt, die Substitutionen und Umwandlungen durch Natriumdisulfid behandeln. Unter anderem findet sich dort eine kurze Notiz über die Darstellung des p- und o-Dinitrodiphenyldisulfids und der p- und o-Nitrobenzolsulfosäure, ohne dass näher auf die Mengenverhältnisse bei der Herstellung eingegangen wird. Ich habe mich, zwecks Untersuchungen über die p- und o-Nitrobenzolsulfonsäure mit den obengenannten Disulfiden befasst und möchte meine Beobachtungen dabei zur Kenntniss bringen.

Darstellung des p-Dinitrodiphenyldisulfids.

36 Grm. krystallisirtes Natriumsulfid (techn.) werden in der Wärme in 150 Ccm. Alkohol gelöst und hierauf mit 4,8 Grm. fein zerriebenem Schwefel versetzt. Nach kurzer

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 19, III; Centralbl. 1900 II, 51.

Zeit ist der Schwefel in Lösung gegangen, d. h. es hat sich Natriumdisulfid gebildet; die Lösung nimmt dabei eine braunrothe Farbe an. Nun giesst man das alkoholische Natriumdisulfid langsam in eine heisse Lösung von 32 Grm. p-Chlornitrobenzol in 50 Ccm. Alkohol, nicht umgekehrt, weil sonst zu lebhafte Reaction eintritt. Schon beim Zusammengiessen scheidet sich unter lebhaftem Sieden Kochsalz aus. Nach zweistündigem Kochen am Rückflusskühler ist die Reaction beendet. Man lässt erkalten und saugt das ausgeschiedene Gemisch von p-Dinitrodiphenyldisulfid und Kochsalz ab, welches zunächst tüchtig mit Wasser nachgewaschen wird zur Entfernung des Kochsalzes und dann nochmals mit Alkohol, um von event. p-Chlornitrobenzol zu reinigen.



Das p-Dinitrodiphenyldisulfid lässt sich aus Eisessig und Aceton umkrystallisiren und ist daraus in weissen Nadeln erhältlich, die bei 181° schmelzen.[1]) In heissem Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen verdünnter Natronlauge versetzt, tritt eine tief blaurothe Färbung ein, die auf Zusatz von Säuren wieder verschwindet. Bei längerem Stehen an der Luft tritt ebenfalls Entfärbung ein. Ammoniak verhält sich ähnlich, nur ist die Färbung weniger intensiv.

Die Ausbeute beträgt 70%—75% auf angewandtes p-Chlornitrobenzol berechnet. Letzteres wird immer zum Theil zurückgewonnen, so dass sich die Ausbeute, wenn dies in Betracht gezogen wird, auf 85%—90% erhöht.

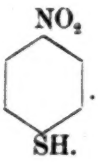
Ich stellte nun Versuche darüber an, wie die Einwirkung des Natriumdisulfids auf p-Chlornitrobenzol verläuft, wenn man statt Alkohol eine Mischung von Wasser und Alkohol als Lösungsmittel verwendet. Die Mengenverhältnisse waren dieselben wie schon oben angegeben, nur hatte ich statt 150 Ccm. Alkohol 100 Ccm. Alkohol und 50 Ccm. Wasser angewendet. Nach zweistündigem Kochen filtrirte ich die ausgeschiedenen Krystalle ab, behandelte sie mit Wasser und Alkohol und krystallisirte aus Eisessig um. Dieselben zeigen einen Schmelz-

[1]) Willgerodt, B. 18, 333.

punkt, der bei 140°—145° liegt. Ferner tritt in alkoholischer Lösung mit Natronlauge keine Rothfärbung, sondern eine Gelbfärbung auf. Ich halte diesen Körper für eine Mischung aus Di- und Polysulfiden. Da die Ausbeute verhältnissmässig gering war, so untersuchte ich das Filtrat, das diesmal eine tief braunrothe Farbe zeigte. Auf Zusatz von Salzsäure erhielt ich einen gelben Niederschlag, der sich aus Eisessig umkrystallisiren und daraus in graugelben Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 78° erhalten lässt. In reinem Wasser sind sie mit gelber Farbe löslich, die auf Zusatz von Alkali in Roth umschlägt.

Mit Jod oxydiren sie sich glatt zu p-Dinitrodiphenyldisulfid mit dem richtigen Schmelzpunkt.

Alles dies stimmt auf das p-Nitrophenylmercaptan:[1])



Nun lässt es sich erklären, warum anfangs kein reines p-Dinitrodiphenyldisulfid erhalten wurde. Durch die Bildung von Mercaptan in der wässrigen alkoholischen Lösung war Schwefel verfügbar geworden, der den Anlass zur Bildung von Polysulfiden gab.

Die Herstellung des o-Dinitrodiphenyldisulfids gestaltet sich ebenso. Es wird direct in gelben Krystallen erhalten, die den richtigen Schmelzpunkt von 195° zeigen. Ausbeute 70%—75%. Das unveränderte o-Chlornitrobenzol lässt sich nicht gut zurückgewinnen. In Aceton und Eisessig ist das o-Disulfid sehr schwer löslich.

Oxydation des p-Dinitrodiphenyldisulfids zu p-Nitrobenzolsulfonsäure.

40 Grm. Dinitrodiphenylsulfid werden in einem langhalsigen Rundkolben mit 100—120 Ccm. rauchender Salpetersäure versetzt; dabei ist es nebensächlich, ob das Disulfid rein ist, oder mit Polysulfiden verunreinigt. Es tritt sofort heftige

[1]) Willgerodt, Ber. 18, 332.

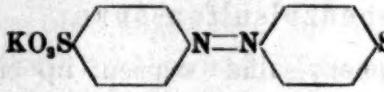
Reaction ein. Hat dieselbe etwas nachgelassen, so erhitzt man ungefähr 1 Stunde lang über einer kleinen Flamme mittelst Heiztrichter. Nachdem alles in Lösung gegangen ist, verdünnt man mit dem 5fachen Volumen Wasser und filtrirt von nicht oxydirtem Disulfid ab, was ungefähr 30%—40% vom angewandten ausmacht.

Das Filtrat wird zur Entfernung der Salpetersäure mehrmals bis zu einem geringen Volumen eingedampft und dann mit Pottasche neutralisirt. Das p-nitrobenzolsulfonsaure Kalium lässt sich durch Umkrystallisiren aus Wasser von beigemengtem, leichter löslichen Kaliumsulfat trennen. Es wird in sehr grossen, schwach gelben, flachen Prismen erhalten, die ein Molekül Krystallwasser enthalten. In Alkohol ist es schwer löslich.[1])

Das o-Dinitrodiphenyldisulfid wird auf dieselbe Weise in o-nitrobenzolsulfonsaures Kalium übergeführt. Es ist zu bemerken, dass bei dem Verdünnen mit Wasser nach der Oxydation fast kein o-Dinitrodiphenylsulfid ausfällt, also alles der Oxydation anheimfällt. Das Kaliumsalz wird aus einer Mischung von 1 Theil Wasser und 4 Theilen Alkohol umkrystallisirt und in breiten glänzenden Nadeln erhalten, die keinen Krystallwassergehalt zeigen.[2])

Reduction des p-nitrobenzolsulfonsaurem Kaliums zu p-azobenzoldisulfonsaurem Kalium und p-hydrazobenzoldisulfonsaurem Kalium.

Die Reduktion wurde mit Hilfe des elektrischen Stromes, mittelst Nickelkathode in alkalischer Lösung ausgeführt.[3]) Das p-azobenzoldisulfonsaure Kalium wird dabei in nahezu quantitativer Ausbeute in rothen Krystallen erhalten, die die von C. Laar[4]) angegebenen Eigenschaften zeigen. Es krystallisirt mit $2^1/_4$ Molekülen Krystallwasser.



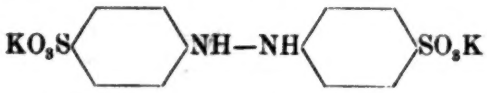
[1]) Limpricht, Ann. Chem. 177, 73.
[2]) Limpricht, Ann. Chem. 177, 46.
[3]) Elbs u. Kopp, Z. f. Elektr. 5, 110; Elb u. Wohlfahrt, ebenda 8, 790.
[4]) Ber. 14, 1928.

Das p-hydrazobenzoldisulfonsaure Kalium wird auf dieselbe Weise erhalten in farblosen feinen Nadeln, die sich, besonders in gelöstem Zustande, an der Luft wieder zur Azoverbindung oxydiren.

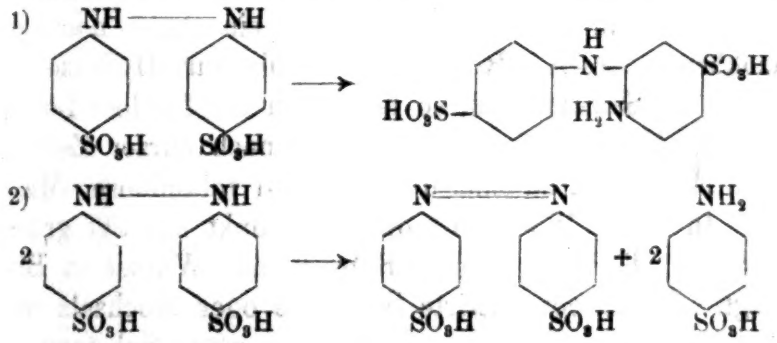
In Wasser sind sie sehr leicht löslich, in Alkohol und Petroläther unlöslich. Die Ausbeute ist sehr gut.

Behandlung des p-hydrazobenzoldisulfonsaurem Kalium mit conc. Salzsäure.

Aus der Formel des p-hydrazobenzoldisulfonsaurem Kaliums



ist ersichtlich, dass weder eine Benzidin- noch eine Diphenylinumlagerung stattfinden kann, weil die beiden Paraplätze besetzt sind. Es kann also entweder eine o-Semidinumlagerung (1) eintreten oder eine Spaltung von 2 Mol. Hydrazokörper in p-Azobenzoldisulfonsäure und Sulfanilsäure (2).



20 Grm. p-azobenzoldisulfonsaures Kalium wurden elektrochemisch bis zur Hydrazostufe reducirt, die farblose Lösung in 60 Ccm. heisse conzentrirte Salzsäure gehebert und kurze Zeit gekocht. Die Farbe schlug dabei in dunkel rothbraun um.

Da die Azobenzoldisulfonsäure ein, auch in heisser, verdünnter Salzsäure, schwer lösliches Baryumsalz bildet, so versetzte ich die heisse salzsaure Lösung mit Chlorbaryum, um event. entstandene Azosäure auszufällen. Es entstand ein dicker Niederschlag, der bräunlich gefärbt war und sich als azobenzoldisulfonsaures Baryum erwies.

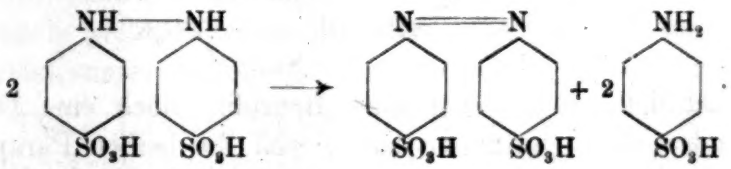
---

[1]) Limpricht, Ber. 14, 1357.

Der Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet. Ich erhielt 10 Gr. Baryumsalz.

Wenn nun, was nach Obigem anzunehmen war, eine Spaltung der Hydrazobenzoldisulfonsäure eingetreten ist, so muss die äquivalente Menge Sulfanilsäure noch im Filtrat in Lösung sein. Im Filtrat, das eine grünliche Farbe zeigt, wurde nun mittelst Natriumnitritlösung von bekanntem Gehalt die Sulfanilsäure titrirt und 7,8 Grm. gefunden. Dies entspricht ungefähr den 10 Grm. azobenzoldisulfonsaurem Baryum.

Die Spaltung ist also zu 95% erfolgt nach dem Schema



Reduction von o-nitrobenzolsulfonsaurem Kalium.

Bei der elektrochemischen Reduction des o-nitrobenzolsulfonsauren Kaliums liess sich weder ein Azo- noch ein Hydrazokörper fassen. Reducirt man bis zur Hydrazostufe und säuert mit Salzsäure an, so färbt sich die farblose Lösung nach einigen Minuiten fast schwarz und nach kurzer Zeit ist die ganze Flüssigkeit zu einer dunkelgrünen voluminösen Masse erstarrt. In wenig Wasser ist dieses Produkt mit tief grüner Farbe löslich, die aber beim Verdünnen mit Wasser in Blau umschlägt. Durch concentrirte Salzsäure oder Kochsalz wird der Körper wieder ausgesalzen. Da diese grüne Substanz auf einfache Weise nicht analysenrein erhalten werden konnte, so wurde von einer Untersuchung über ihre Struktur abgesehen. Ich halte sie für einen Thiazinfarbstoff.

Durch Reduction des Ammoniumsalzes der o-Nitrobenzolsulfonsäure in alkalischer Lösung gelangte man mit einer Ausbeute von 85% zur o-Aminobenzolsulfonsäure.

Einfacher gelingt die Darstellung der Orthanilsäure durch Kochen irgend eines Alkalisalzes der o-Nitrobenzolsulfonsäure mit Zinkstaub und Wasser.

Nach dem Filtriren und Ansäuern krystallisirt die Orthanilsäure in fast farblosen glänzenden Blättchen aus.

Ein Versuch, durch Oxydation der Orthanilsäure mit Kaliumpermanganat zum Azokörper zu gelangen, wie dies für die Sulfanilsäure[1]) angegeben ist, misslang. In dem Reactionsprodukt konnte nur unveränderte Orthanilsäure nachgewiesen werden.

Diazotirt man die Orthanilsäure und kuppelt mit Kaliumsalz, so erhält man einen in kaltem Wasser nicht ganz leicht löslichen gelbrothen Farbstoff, was einigermaassen auffällt, da doch drei Sulfongruppen im Molekül vorhanden sind.

Aus Vorliegendem ist ersichtlich, dass durch die Arbeiten von J. J. Blanksma ein Weg gegeben ist, sich die p- und o-Nitrobenzolsulfonsäuren verhältnissmässig leicht darzustellen, was vorher sehr schwierig war. Ferner liegt in der p-Hydrazodisulfonsäure ein typisches Beispiel vor für die Umsetzung von 2 Mol. Hydrazokörper in saurer Lösung in Azokörper und 2 Mol. Amin.

Giessen, im Juli 1902, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität.

---

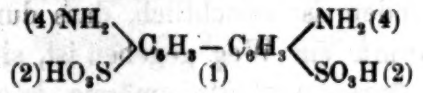
[1]) Dies. Journ. [2] 20, 264.

Ueber einige Benzidine;

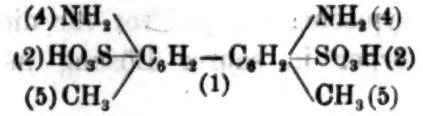
von

K. Elbs und **Th. Wohlfahrt.**

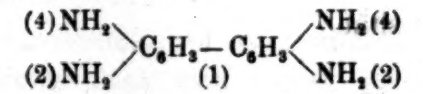
Im Folgenden finden sich Angaben über Darstellung und Verhalten der Benzidin-m-Disulfonsäure



der o-Tolidin-m-Disulfonsäure



und des m-Diaminobenzidins



alle 3 genannten Abkömmlinge des Benzidins sind jetzt leicht erhältlich durch Umlagerung der entsprechenden, auf elektrochemischem Wege bequem zu gewinnenden Hydrazoverbindungen.

Ueber die Benzidin-m-Disulfonsäure und die o-Tolidin-m-Disulfonsäure liegen umfangreiche Angaben von Limpricht[1]) und von Helle[2]) vor, über das m-Diaminobenzidin die Mittheilungen von Täuber[3]) und von Elbs und Kopp[4]), es handelt sich also hier um eingehendere Untersuchung bereits bekannter Stoffe.

Darstellung von Benzidin-m-Disulfonsäure.

Nitrobenzol wird sulfonirt (1), die Nitrobenzolsulfonsäure elektrochemisch zu Hydrazobenzol-m-Disulfonsäure reducirt (2) und diese in Benzidin-m-Disulfonsäure umgelagert:

---

[1]) Limpricht, Ann. Chem. **261**, 310.
[2]) Helle, Ann. Chem. **270**, 359.
[3]) Täuber, Ber. **23**, 797 u. 3266.
[4]) Elbs u. Kopp, Z. Elektr. **5**, 108—113.

(1) $$C_6H_5NO_2 + H_2SO_4 = C_6H_4\begin{cases}NO_2\,(1)\\SO_3H\,(3)\end{cases} + H_2O\ .$$

(2) $$2\,C_6H_4\begin{cases}NO_2\\SO_3H\end{cases} + 10\,H = HO_3S.C_6H_4.NH{-}NH.C_6H_4.SO_3H\ .$$

(3) $$\underset{(3)}{HO_3S}.C_6H_4.\underset{(1)}{NH}{-}\underset{(1)}{NH}.C_6H_4.\underset{(3)}{SO_3H}$$
$$= \underset{(2)}{HO_3S}(\underset{(4)}{NH_2})C_6H_3{-}C_6H_3(\underset{(4)}{NH_2})\underset{(2)}{SO_3H}\ .$$

a) Darstellung von m-nitrobenzolsulfonsaurem Natrium. Ein Gemisch von 100 Grm. Nitrobenzol und 400 Grm. gewöhnlicher rauchender Schwefelsäure von 1,9 spec. Gew. wird in einem Rundkolben auf einem Heiztrichter unter häufigem Schütteln langsam angewärmt und dann 2 Stunden lang auf 150° bis 160° erhitzt. Nach dem Erkalten giesst man den Kolbeninhalt in $1^1/_2$ bis 2 Liter Wasser und sättigt die Lösung in der Wärme mit Soda ab. Hierauf dampft man in einer Schale so weit ab, bis sich eine Krystallhaut zeigt, lässt langsam auf 38° abkühlen und filtrirt rasch, am besten durch ein Colirtuch. Die Mutterlauge lohnt das Aufarbeiten nicht. Die Krystalle bestehen zum grösseren Theil aus sulfonsaurem Natrium, zum kleineren aus Glaubersalz. Zur Trennung kocht man mehrmals mit Alkohol aus; die alkoholischen Auszüge liefern das sulfonsaure Salz in weissen, glänzenden Blättchen. Der in Alkohol scheinbar unlösliche Rückstand, in wenig heissem Wasser gelöst, filtrirt und bis zur Krystallhaut eingedampft, liefert beim Auskochen der Krystallisation mit Alkohol noch eine erhebliche Menge an sulfonsaurem Salz. Mittlere Ausbeute an m-nitrobenzolsulfonsaurem Salz 70% der Theorie.

b) Reduction von m-nitrobenzolsulfonsaurem Natrium zu hydrazobenzol-m-disulfonsaurem Natrium.

Bad: Schlankes Becherglas mit eingesetzter Thonzelle als Anodenraum, während der hohlcylindrische Raum zwischen Becherglas- und Thonzellenwand als Kathodenraum dient.

Anode: Bleiplatte.

Anodenflüssigkeit: kalt gesättigte Sodalösung.

Kathode: Nickeldrahtnetz von 500 Qcm. einseitiger Oberfläche.

Kathodenflüssigkeit: 60 Grm. nitrobenzolsulfonsaures Natrium, gelöst in 350—400 Ccm. heissem Wasser, heiss eingefüllt.

Die Elektrolyse wird im kochenden Wasserbade ausgeführt mit einer mittleren Stromdichte von 4 A auf 100 Qcm. (20 A Stromstärke), bis nach etwa $1^1/_2$ Stunden Reduktion zur Azoverbindung erreicht ist; behufs weiterer Reduction zur Hydrazoverbindung wird die Stromdichte auf 1—0,4 A (5—2 A Stromstärke) vermindert und nach Zufuhr der theoretischen Strommenge (35,4 A St. noch etwa $^1/_2$ Stunde lang mit 0,4 A Stromdichte weiter elektrolysirt. Mittlerweile erhitzt man in einer Schale eine Mischung aus 250 Grm. concentrirter Schwefelsäure und 500 Ccm. Wasser nahezu zum Sieden und hebert während des Stromdurchganges die Kathodenflüssigkeit durch ein enges Glasrohr in die heisse verdünnte Schwefelsäure langsam ein und kocht kurze Zeit auf. Es scheidet sich ein dicker, krystalliner Niederschlag ab, den man nach dem Erkalten absaugt und mit Wasser deckt. Diese rohe Benzidin-m-Disulfonsäure löst man in Ammoniakflüssigkeit, kocht auf, filtrirt von schlammiger Kieselsäure und Thonerde (aus der Thonzelle stammend) ab und säuert das Filtrat mit concentrirter Salzsäure stark an. Die freie Benzidin-m-Disulfonsäure scheidet sich in gut ausgebildeten, farblosen Krystallen ab; Ausbeute 50%—60% der berechneten Menge.

Darstellung von o-Tolidin-m-Disulfonsäure.

a) Darstellung von o-nitrotoluol-p-sulfonsaurem Natrium. Eine Mischung von 100 Grm. o-Nitrotoluol und 300 Grm. gewöhnlicher rauchender Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,9 wird in einem Rundkolben in ein Bad mit gesättigter Kochsalzlösung eingesetzt und dieses 5 Stunden lang im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt in $1^1/_2$ bis 2 Liter Wasser gegossen und weiterhin das nämliche Verfahren wie bei der Nitrobenzolsulfonsäure durchgeführt. Ausbeute über 90% der berechneten Menge an o-nitrotoluolsulfonsaurem Natrium.

b) Die Reduction des o-nitrotoluolsulfonsaurem Natriums zur Hydrazoverbindung, die Umlagerung zur o-Tolidindisulfonsäure und deren Reinigung gelingt auf die

nämliche Weise, wie beim nitrobenzolsulfonsaurem Natrium. Man erhält die o-Tolidin-m-Disulfonsäure in feinen, weissen, seideglänzenden Nadeln; Ausbeute 50%—60% der berechneten Menge.

Darstellung von m-Diaminobenzidin.

a) Reduction von m-Nitranilin zu m-Diaminohydrazobenzol. Die Einrichtung des Bades ist die früher beschriebene. Kathodenflüssigkeit: 25 Grm. m-Nitranilin[1]), 5 Grm. kryst. Natriumacetat, 350 Ccm. Alkohol von 96%, 50 Ccm. Wasser. Aeussere Wärmezufuhr ist überflüssig, da die heisseingefüllte alkoholische Lösung bei der hohen Stromconcentration schon durch die Stromwärme im Sieden erhalten wird. Stromdichte an der Kathode 6—10 A auf 100 Qcm. für die Bildung der Azostufe (Stromzufuhr 19,9 A St.), 2—4 A für die Bildung der Hydrazostufe (Stromzufuhr 5 A St.). Von da ab wird das Bad gekühlt und von da ab mit etwa 1—0,5 A auf 100 Qcm. weiter elektrolysirt bis etwa 2 A St. überschüssig zugeführt sind und die Kathodenflüssigkeit kalt geworden ist. Unter ziemlich lebhafter Wasserstoffentwicklung wird die tiefrothe Flüssigkeit fast farblos und scheidet massenhaft die Hydrazoverbindung als geblichen, krystallinen Sand ab, dessen Haften an der Kathode man dadurch hindert, dass man sie öfters stossweise hebt und senkt.[2]) Man saugt ab, deckt mit Wasser, Alkohol und Petroläther und trocknet an freier Luft, jedoch nicht im Sonnenlicht. Die Ausbeute beträgt 90% der berechneten Menge.

b) Zur Umlagerung des Diaminohydrazobenzols in Diaminobenzidin löst man es in der nöthigen Menge Eis-

---

[1]) Die alkoholische Lösung des technischen m-Nitranilins muss vor dem Einfüllen filtrirt werden.

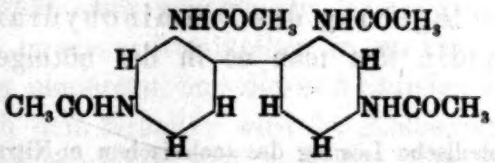
[2]) An der Flüssigkeitsoberfläche wird die Hydrazoverbindung stetig zur Azoverbindung oxydirt durch den Luftsauerstoff, im Innern fortlaufend diese wieder reducirt, so dass im Grunde genommen Luftsauerstoff zu Wasser reducirt wird. Aus stark alkalischer Flüssigkeit fällt die Hydrazoverbindung unvollständig aus und es empfiehlt sich deshalb, wenn die Reduction lange gedauert hat, die Alkalität durch Essigsäure abzuschwächen.

essig unter Erwärmen auf freiem Feuer in einer Porzellan- und giesst, sobald die Lösung zu sieden beginnt, langsam rauchende Salzsäure (für die im obigen Versuch gewonnene Menge Hydrazoverbindung etwa 40 Ccm.) hinzu; unter Aufschäumen erfolgt die Umlagerung, die Flüssigkeit färbt sich bräunlich-violett und beginnt das salzsaure Salz des Diaminobenzidins als sandige Krystalle auszuscheiden, worauf man die Flamme entfernt, mit dem doppelten Volum Alkohol verdünnt und erkalten lässt. Man saugt ab, wäscht mit Alkohol aus und trocknet an freier Luft. Wünscht man das in Wasser leicht lösliche Salz ganz rein, so löst man es in wenig Wasser, filtrirt, giebt erst heissen Alkohol, dann concentrirte Salzsäure zu, wodurch man nach kurzer Zeit schön ausgebildete Krystalle erhält. Die Ausbeute an salzsaurem m-Diaminobenzidin beträgt 80% der rechneten Menge.[1])

Behufs Gewinnung der freien Base löst man das salzsaure Salz in wenig kaltem Wasser und tropft unter Umrühren und Kühlen Natronlauge zu. Der erst in käsigen, weissen Flocken sich abscheidende Niederschlag verwandelt sich rasch in graubraune Krystallblätter; daneben bildet sich auch eine schwarze, harzige Masse, die jedoch allmählich fest wird und beim Umkrystallisieren aus siedendem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelammonium noch ziemlich reine, freie Base liefert.

Abkömmlinge des m-Diaminobenzidins.

Tetracetyldiaminobenzidin,



Wenn man Diaminobenzidin in Eisessig löst, nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäureanhydrid 1/4 Stunde lang am Rückflusskühler kocht, dann in Wasser eingiesst, so erhält man in guter Ausbeute farblose Nadeln, welche sich aus siedendem

[1]) Dieses Verfahren ist dem früher von Elbs und Kopp (Z. Elek. 5, 111) angegebenen vorzuziehen.

Wasser umkrystallisiren lassen und beim Erhitzen erst verwittern, dann unzersetzt bei 284° schmelzen. Bewirkt man die Acetylirung durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat, so entsteht die nämliche Acetylverbindung, aber beträchtlich unreiner. Die Krystalle geben beim Erhitzen auf 105°—110° Wasser ab und zerfallen in ein weisses Pulver; es handelt sich nur um Abgabe von Krystallwasser, nicht um einen Condensationsvorgang unter Wasserabspaltung, denn beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser entsteht wieder die ursprüngliche Verbindung.

Nach Ausweis der Analyse liegt ein Tetracetyldiaminobenzidin mit 3 Mol. Krystallwasser vor, $(CH_3CONH)_2C_6H_3 . C_6H_3(NHCOCH_3)_2 + 3H_2O$:

Angew. Subst., wasserfrei: 0,2520 Grm., CO_2 = 0,5763 Grm., H_2O = 0,1329 Grm. 0,2700 Grm. gaben bei 24° u. 750 Mm: 33,6 Ccm. N_2.

Berechnet für $C_{20}H_{22}N_4O_4$:	Gefunden:
C = 62,8 %	C = 62,4 %
H = 5,8 „	H = 5,9 „
N = 14,6 „	N = 14,3 „.

Angew. Subst., krystallwasserhaltig: 0,2446 Grm., Gewichtsverlust bei 110°: 0,0298 Grm.

Berechnet für $C_{20}H_{22}N_4O_4 + 3H_2O$:	Gefunden:
H_2O = 12,3 %	H_2O = 12,2 %.

Tetracetyldiaminobenzidin krystallisirt aus Wasser in grossen, farblosen, schillernden, wasserhaltigen Nadeln, die bei 105°—110° unter Zerfall in ein feines weisses Pulver wasserfrei werden; die wasserfreie Verbindung ist sehr hygroskopisch, mässig löslich in siedendem, schwer in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Beim Kochen mit wässriger Natronlauge tritt völlige Verseifung ein.

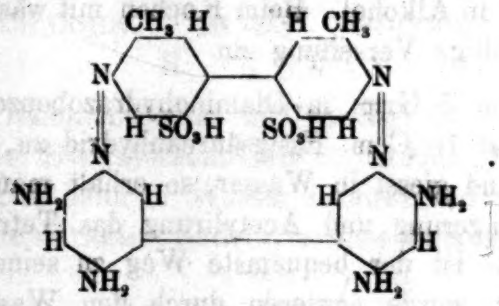
Löst man 5 Grm. m-Diaminohydrazobenzol in 40 Ccm. Eisessig, setzt 15 Ccm. Essigsäureanhydrid zu, kocht 10 Minuten lang und giesst in Wasser, so erhält man unter gleichzeitiger Umlagerung und Acetylirung das Tetracetyldiaminobenzidin; dies ist der bequemste Weg zu seiner Darstellung. Die Identität wurde erwiesen durch den Wassergehalt, den Schmelzpunkt 284°, die Verseifung zum Diaminobenzidin und

schliesslich noch durch eine mit dem Apparat von Pawlewski[1]) ausgeführte Löslichkeitsbestimmung eines aus Diaminobenzidin (1) und eines aus Diaminohydrazobenzol (2) dargestellten Präparates.

100 Ccm. Wasser lösen bei 90 % wasserfreie Substanz (1) 0,790 Grm., (2) 0,787 Grm.

Da man das m-Diaminobenzidin als m-Phenylendiaminabkömmling auffassen darf, so lässt sich voraussehen, dass bei der Diazotirung Abkömmlinge des Bismarckbrauns entstehen; der Versuch bestätigt diese Vermuthung. Diazotirt man in salzsaurer Lösung mit sehr wenig Natriumnitrit, so erhält man eine gelbrothe, allmählich tief rothbraun werdende Flüssigkeit, welche Baumwolle aus schwach alkalischem Bade schokoladebraun, durch Säure in rothbraun umschlagend, anfärbt. Bei etwas vermehrtem Zusatz von Natriumnitrit wird die Lösung dunkelbraun unter Abscheidung eines schwarzbraunen Niederschlages; Baumwolle lässt sich damit nicht färben, Wolle wird aus saurem Bade schwach und unrein braunschwarz angefärbt. Setzt man noch mehr Natriumnitrit zu, so fällt reichlich ein braunschwarzes Pulver aus, welches in den üblichen Lösungsmitteln, sowie in Alkalien und Säuren, selbst in concentrirter Schwefelsäure unlöslich ist. Offenbar liegen hier hochmolekulare Azoverbindungen vor, entstanden durch mehrfache Kuppelung zwischen diazotirten und nicht diazotirten einfacheren Azokörpern.

Rührt man in die wässrige Lösung des salzsauren m-Diaminobenzidins die äquivalente Menge der festen Bidiazoverbindung der o-Tolidin-m-Disulfonsäure ein, so scheiden sich tiefrothe, glänzende, in Wasser unlösliche Krystalle aus, welchen vermuthlich folgende chemische Zusammensetzung zukommt:



[1]) Pawleski, Chem. Centralbl. 1899, I, 1099.

Die eingehende Untersuchung steht noch aus.

Versuche, das m-Diaminobenzidin zu sulfoniren, führten zu keinem befriedigenden Ergebniss, gleichviel ob dabei das Benzidin selbst oder seine Acetylverbindung als Ausgangsmaterial diente; auffälliger Weise wird Diaminohydrazobenzol, in concentrirter, auf 100° erwärmter Schwefelsäure gelöst, weder umgelagert noch sulfonirt, sondern zu m-Diaminoazobenzol oxydirt.

Abkömmlinge der o-Tolidin-m-disulfonsäure.

Vortheilhafter als nach der Vorschrift von Limpricht[1]) verfährt man bei der Diazotirung der Tolidindisulfonsäure folgendermaassen: 10 Grm. Tolidindisulfonsäure werden in der nöthigen Menge verdünnter Natronlauge gelöst, erst die concentrirte wässrige Lösung von 3,7 Grm. (80 procent.) Natriumnitrit, dann einige Eisstücke und schliesslich unter kräftigem Umrühren eine Mischung aus 30 Grm. rauchender Salzsäure und 30 Grm. Wasser zuzugeben. Die anfänglich schwarzrothe Lösung hellt sich bald auf und die Bidiazoditolyldisulfonsäure scheidet sich in blassrothen oder hellbraunen Krystallnadeln aus, welche nach einstündigem Stehen abgesaugt, mit Wasser, dann mit Alkohol gedeckt und an der Luft getrocknet werden; die Ausbeute ist fast quantitativ.

Auf Grund der Untersuchungen von Täuber[2]) war vorauszusehen, dass die durch Kuppelung der diazotirten o-Tolidin-m-disulfonsäure mit Phenolen und Aminen erhaltenen Disazofarbstoffe ungebeizte Baumwolle nur mangelhaft anfärben würden; vier im Folgenden beschriebene Disazofarbstoffe bestätigen wirklich die Täuber'sche Regel. Einen grossen Vortheil bei der Reindarstellung dieser Azoverbindungen bietet der Umstand, dass die Diazoverbindung in reiner, krystallisirter Form zur Hand ist; andernfalls würde die Reinigung der schlecht krystallisirenden Farbstoffe schwierig sein.

---

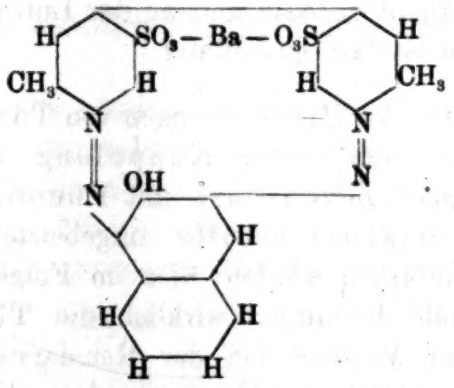
[1]) Limpricht, Ann. Chem. 260, 310.
[2]) Täuber, Ber. 23, 794.

β-Naphtol-disazo-ditolyldisulfonsäure. In wenig sehr verdünnter Natronlauge werden einerseits 3 Grm. Bidiazoditolyldisulfonsäure, andrerseits 3,42 Grm. β-Naphtol gelöst und die Lösungen zusammengegossen, wodurch sich das Natriumsalz des Farbstoffs als dicker rother Niederschlag abscheidet, den man vorsichtig absaugt und etwas auswäscht. Aus der tiefrothen wässrigen Lösung des Natriumsalzes fällt Salzsäure die freie Sulfonsäure als blaurothen, in Wasser wenig löslichen Schlamm, Chlorbaryum das Baryumsalz des Farbstoffs als rothen Niederschlag, den man erst nach mehrmaligem Dekantiren aufs Filter bringt und auswäscht. Nach dem Trocknen bildet das Baryumsalz ein rothes, in Wasser fast unlösliches Pulver.

Angew. Subst., bis zur Gewichtskonstanz getrocknet: 0,4009 Grm., $BaSO_4$ = 0,1359 Grm.

Berechnet für $C_{34}H_{16}N_4O_8S_2Ba$:	Gefunden:
Ba = 20,3	20,0 %.

Es scheint hiernach Kuppelung in o-α- und o-β-Stellung desselben Naphtolmoleküls eingetreten zu sein, was nur ausnahmsweise vorkommt, und die Struktur des Salzes entspräche dem Schema:

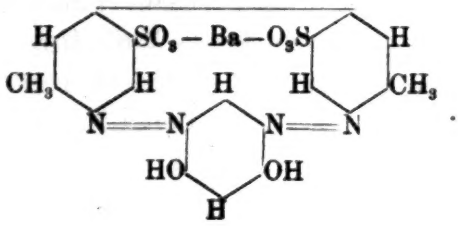


Resorcin-disazo-ditolyldisulfonsäure. In gleicher Weise wie vorhin werden 4 Grm. Bidiazoverbindung mit 0,78 Grm. Resorcin gekuppelt. Aus der tief schwarzbraunen Lösung fällt Chlorbaryum das Baryumsalz des Farbstoffs als braunen Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen ein schwarzbraunes, in Wasser schwer lösliches Pulver bildet.

Angew. Subst., bis zur Gewichtskonstanz getrocknet: 0,3200 Grm., $BaSO_4$ = 0,1152 Grm.

Berechnet für $C_{20}H_{14}N_4O_8S_2Ba$:	Gefunden:
Ba = 21,4	21,2 %.

Das Baryumsalz dürfte also die Structur besitzen:

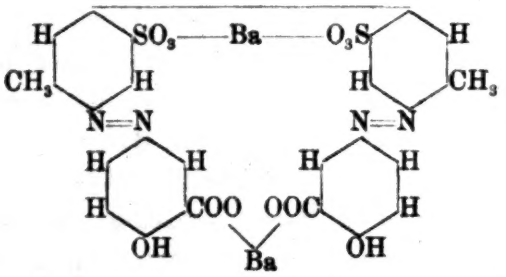


Disalicylsäure-disazo-ditolyldisulfonsäure entsteht bei der Kuppelung von 4 Grm. Bidiazoverbindung mit 2,7 Grm. Salicylsäure als tiefbraunrothe Lösung des Natriumsalzes. Chlorbaryum fällt daraus das Baryumsalz als braungelben, nach dem Reinigen und Trocknen pulvrigen, gelbbraunen Niederschlag.

Angew. Subst., bis zur Gewichtskonstanz getrocknet: 0,3663 Grm., $BaSO_4$ = 0,1811 Grm.

Berechnet für $C_{28}H_{18}N_4O_{12}S_2Ba_2$:	Gefunden:
Ba = 29,2	29,1 %.

Das Baryumsalz entspricht also der normalen Formel



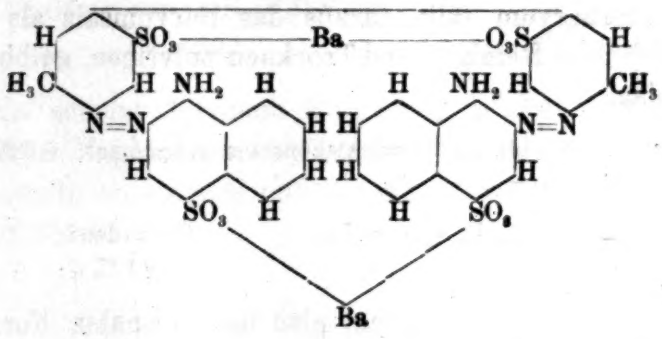
Dinaphtionsäure-disazo-ditolyldisulfonsäure.
4 Grm. naphtionsaures Natrium werden in Wasser gelöst und unter Umschütteln langsam mit 3 Grm. Bidiazoverbindung versetzt, welche in einer mit Essigsäure angesäuerten Natriumacetatlösung aufgeschlemmt ist. Nach einigen Stunden giebt man so viel Natronlauge zu, dass eben völlige Lösung erfolgt, dampft auf dem Wasserbade etwas ein und giesst dann reich-

lich Alkohol zu, wodurch das Natriumsalz des Farbstoffs als schön rother, krystalliner Niederschlag ausfällt, der nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen ein dunkelrothes Pulver bildet. Die wässrige Lösung des Natriumsalzes ist gelbstichig roth, schlägt auf geringen Salzsäurezusatz in Blauroth um und liefert bei vermehrtem Säurezusatz einen tiefblauen Niederschlag, zeigt also ganz normales Verhalten. Mit Chlorbaryum entsteht das Baryumsalz als leuchtend rother, schwerlöslicher Niederschlag, der sich beim Reinigen und Trocknen in ein schwarzrothes Pulver verwandelt.

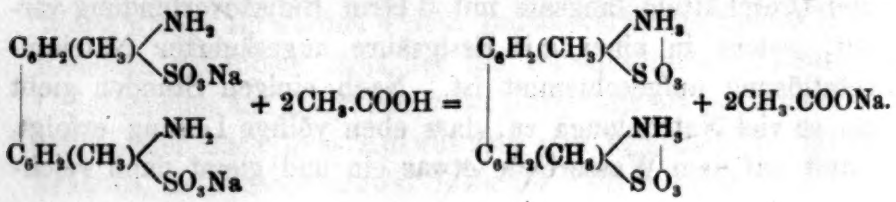
Angew. Subst., bis zur Gewichtsconstanz getrocknet: 0,2621 Grm.; $BaSO_4$ = 0,1092 Grm.

Berechnet für $C_{24}H_{24}N_6O_{12}S_4Ba_2$:	Gefunden:
Ba = 25,3	25,0 %.

Es entspricht also das Baryumsalz der Formel:

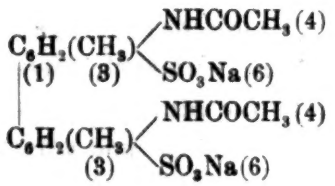


Acetylirung der o-Tolidin-m-Disulfonsäure. Weder die freie Disulfonsäure noch ihr Natriumsalz lassen sich in Gegenwart von Eisessig als Lösungsmittel acetyliren; auch Essigsäureanhydrid acetylirt die freie Sulfonsäure nicht, wohl aber das Natriumsalz. Ohne Zweifel erklärt sich dies durch die Bildung eines inneren Salzes zwischen den beiden Amidogruppen und den beiden Sulfongruppen; Ammoniumsalze sind nicht acetylirbar, also auch nicht das intramolekulare Ammoniumsalz, die sog. freie Tolidindisulfonsäure. Diese bildet sich auch zurück, wenn man ihr Natriumsalz in Eisessig löst:



und nachträglich zugesetztes Essigsäureanhydrid bleibt wirkungslos. Erwärmt man dagegen das Natriumsalz mit reinem Essigsäureanhydrid, so werden die freien Amidogruppen acetylirt, die entstandene Essigsäure vermag den Sulfogruppen das Natrium nicht mehr zu entreissen und das Natriumsalz der Di-Monoacetylverbindung unterliegt nunmehr sogar einer weiteren Acetylirung zum Bi-Diacetylderivat.

Dimonoacetyl-o-Tolidin-m-disulfonsaures Natrium



10 Grm. tolidindisulfonsaures Natrium werden mit 40 Grm. Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht; die zunächst gebildete aufgequollene weisse Masse geht nach etwa 10 Minuten in Lösung; sofort filtrirt man das Gemisch durch Glaswolle und versetzt das Filtrat mit viel Alkohol. Allmählich scheiden sich weisse Nadeln ab, die abgesaugt und mit Alkohol gedeckt werden. Beim Trocknen bis zur Gewichtsconstanz (bis 110°—115°) tritt ein Gewichtsverlust ein, der einem Gehalt von 3 Mol. Krystallalkohol entspricht; der Alkohol wurde nicht direct bestimmt, sondern nur qualitativ durch die Jodoformreaktion nachgewiesen.

Angewandte Substanz, bei 115° getrocknet: 0,2804 Grm., $BaSO_4$ = 0,2515 Grm.

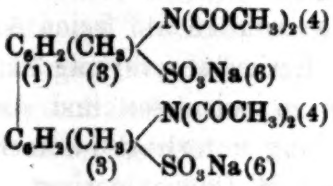
Berechnet für $C_{18}H_{18}N_2O_8S_2Na_2$:	Gefunden:
S = 12,8	12,4 %.

Angewandte Substanz, bei 115° getrocknet: 0,4516 Grm., Na_2SO_4 = 0,1245 Grm.

Berechnet für $C_{18}H_{18}N_2O_8S_2Na_2$:	Gefunden:
Na = 9,20	8,95 %.

Diacetyltolidindisulfonsaures Natrium ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus der mit dem mehrfachen Volum Alkohol versetzten, concentrirten wässrigen Lösung in weissen, krystallalkoholhaltigen Nadeln.

Bidiacetyl-o-Tolidin-m-disulfonsaures Natrium



Verfährt man wie bei der Darstellung der Diacetylverbindung, kocht aber, nachdem Lösung eingetreten ist, weiter, so scheiden sich allmählich weisse Nadeln aus, die schliesslich heftiges Stossen des siedenden Gemisches veranlassen. Wenn die Ausscheidung sich nicht mehr vermehrt, giesst man den Kolbeninhalt in Alkohol, saugt die Mutterlauge ab, löst die Krystallmasse in wenig warmem Wasser und versetzt diese Lösung mit viel Alkohol, worauf sich reichlich farblose Nadeln der reinen Tetracetylverbindung abscheiden. Die Nadeln sind sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und erleiden durch Trocknen bei 110°—115° einen Gewichtsverlust, der einem Gehalt von $2^1/_2$ Mol. Krystallalkohol entspricht; der Alkohol wurde qualitativ nachgewiesen.

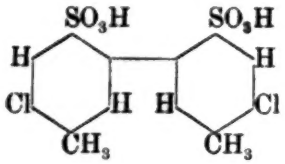
Angewandte Substanz, bei 115° getrocknet: 0,4688 Grm., $BaSO_4$ = 0,3595 Grm.

Berechnet für $C_{22}H_{22}N_2O_{10}S_2Na_2$:	Gefunden:
S = 10,95	10,56 %.

Angewandte Substanz, bei 115° getrocknet: 0,4294 Grm., Na_2SO_4 = 0,1030 Grm.

Berechnet für $C_{22}H_{42}N_2O_{10}S_2Na_2$:	Gefunden:
Na = 7,88	7,81 %.

Der Ersatz der Diazogruppen in der diazotirten Tolidindisulfonsäure durch Halogen, durch Wasserstoff u. s. w. gelingt, trotzdem man die reine krystallisirte Bidiazoverbindung zur Verfügung hat, nur mangelhaft. Der Grund liegt darin, dass alle diese Sulfonsäuren sowie ihre Salze leicht löslich, schlecht krystallisirbar und in ihren Eigenschaften sehr ähnlich sind, so dass man beispielsweise die Halogensulfonsäuren von den beim Umkochen immer daneben entstehenden Oxysulfonsäuren nicht trennen kann. Es sei deshalb nur die Gewinnung der p-Dichlor-m-Ditolyl-o-Disulfonsäure



kurz beschrieben.

3 Grm. krystallisirtes Kupferchlorid und 2 Grm. Kupferspäne werden mit rauchender Salzsäure gekocht und zu der kochenden Kupferchlorürlösung 10 Grm. Bidiazoverbindung, in Salzsäure aufgeschlämmt, langsam eingetragen; nachdem die lebhafte Stickstoffentwicklung vorüber ist, lässt man erkalten, wobei die ganze Masse zu einem schwarzgrünen Krystallbrei erstarrt. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich Kupferchlorür ab, welches man abfiltrirt, und dann entkupfert man das Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Das kupferfreie Filtrat liefert beim Eindampfen auf dem Wasserbad einen dicken, gelblichen Syrup, der beim Erkalten zu einem harten glänzenden Firniss erstarrt, der freien Dichlorditolyldisulfonsäure. In Wasser und Alkohol ist die Sulfonsäure leicht löslich und scheidet sich aus diesen Lösungen beim Verdunsten meist amorph, nur ausnahmsweise undeutlich krystallin ab. Durch Kochen mit Baryumcarbonat erhält man das Baryumsalz der Disulfonsäure, welches gleichfalls in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist und aus sehr concentrirter Lösung in feinen, weissen Nadeln sich abscheidet, welche $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten.

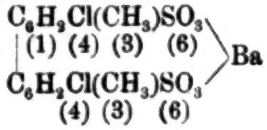
Angewandte Substanz, bei 120° getrocknet: 0,1861 Grm., $BaSO_4$ = 0,0777 Grm.

Berechnet für $C_{14}H_{10}Cl_2S_2O_6Ba$:	Gefunden:
Ba = 25,1	24,6 %.

Angewandte Substanz, bei 120° getrocknet: 0,1821 Grm., AgCl = 0,0877 Grm.

Berechnet für $C_{14}H_{10}Cl_2S_2O_6Ba$:	Gefunden:
Cl = 12,8	11,9 %.

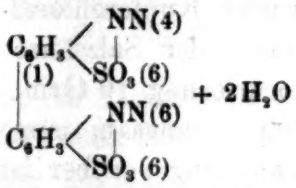
Offenbar war also das seiner Leichtlöslichkeit wegen schwer zu reinigende Salz noch unrein, darf aber als dichlorditolyldisulfonsaures Baryum



angesprochen werden.

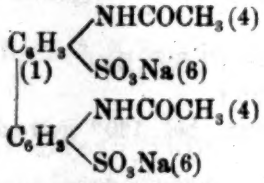
Die Abkömmlinge der Benzidin-m-Disulfonsäure sind denen der Tolidindisulfonsäure sehr ähnlich.

Zur Diazotirung der Benzidindisulfonsäure verfährt man ganz wie bei der Tolidindisulfonsäure. Bei langsamer Abscheidung erhält man die Bidiazodiphenylsulfonsäure



in grossen, fast farblosen Nadeln. Die Ausbeute an fester Substanz beträgt nur 65% der Theorie, der Rest bleibt in Lösung.

Diacetylbenzidin-m-disulfonsaures Natrium wird durch Kochen von benzidindisulfonsaurem Natrium (10 Grm.) mit Essigsäureanhydrid (50 Grm.) gewonnen. Sehr langsam verwandelt sich das schwere, am Boden liegende Natriumsalz der Benzidindisulfonsäure in eine weisse, aufgequollene Masse, die auch nach 5stündigem Kochen sich nicht mehr weiter verändert. Man verdünnt das erkaltete Gemisch mit Alkohol, filtrirt, löst den weissen Rückstand in wenig heissem Wasser und giebt viel Alkohol zu. Allmählich krystallisiren weisse Nadeln aus, das Diacetylderivat mit $1^1/_2$ Mol. Krystallalkohol, der bei 110° völlig entweicht. In Wasser ist das diacetylbenzidindisulfonsaure Natrium



sehr leicht, in Alkohol kaum löslich.

Angewandte Substanz, bei 110° getrocknet: 0,3843 Grm., Na_2SO_4 = 0,1132 Grm.

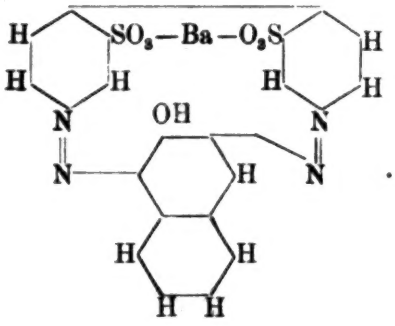
Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O_8S_2Na_2$:	Gefunden:
Na = 9,75	9,55 %.

Angewandte Substanz, bei 110° getrocknet: 0,3080 Grm., $BaSO_4$ = 0,2986 Grm.

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O_8S_2Na_2$:	Gefunden:
S = 13,56	13,31 %.

Eine Anzahl Disazofarbstoffe, erhalten durch Kuppelung der diazotirten Benzidin-m-Disulfonsäure mit Phenolen und mit Aminen erwiesen sich den früher beschriebenen Abkömmlingen der o-Tolidin-m-Disulfonsäure in jeder Hinsicht ähnlich und wurden in ganz analoger Weise dargestellt.

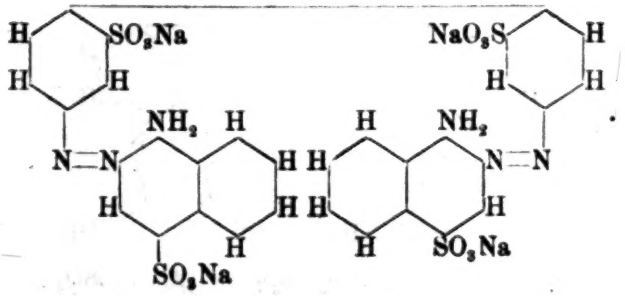
β-Naphtol-Disazo-Diphenyldisulfonsäure, aus *β*-Naphtol und Bidiazodiphenyldisulfonsäure, ist in verdünnten Alkalien und Säuren leicht löslich; die alkalische Lösung erscheint tiefroth mit einem Stich in's Gelbe, die saure etwas heller roth mit einem Stich in's Blaue. Das Baryumsalz ist in Wasser schwer löslich und besitzt die Structur:



Angew. Subst., bis zur Gewichtsconstanz getrocknet: 0,3360 Grm. $BaSO_4$ = 0,1212 Grm.

Berechnet für $C_{22}H_{12}N_4O_7S_2Ba$:	Gefunden:
Ba = 21,24	21,23 %.

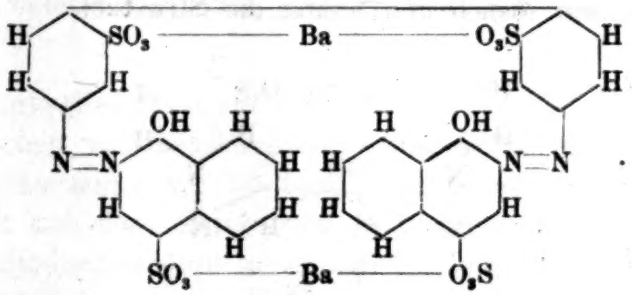
Dinaphtionsäure-Disazo-Diphenyldisulfonsäure. Das wie die entsprechende Tolidinverbindung dargestellte Natriumsalz ist dieser zum Verwechseln ähnlich und entspricht dem Schema



Angew. Substanz, bis zur Gewichtsconstanz getrocknet: 0,5482 Grm., Na_2SO_4 = 0,1643 Grm.

Berechnet für $C_{32}H_{20}N_6O_{12}S_4Na_4$:	Gefunden:
Na = 10,2	9,7 %.

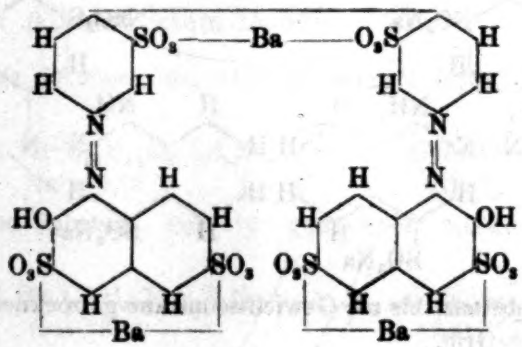
Di-α-naphtol-α-monosulfonsäure-NW-disazo-diphenyldisulfonsäure, erhalten durch Kuppelung von Nevile-Winther-Säure mit Bidiazodiphenyldisulfonsäure. Das Natriumsalz ist sehr leicht löslich in Wasser; die rothe Lösung ändert ihre Farbe kaum durch Zuzatz von verdünnten Alkalien oder Säuren. Das Baryumsalz bildet ein ziemlich schwer lösliches, dunkelrothes Pulver, lässt sich aus viel Wasser umkrystallisiren und besitzt die Konstitution:



Angew. Subst., bis zur Gewichtskonstanz getrocknet: 0,2878 Grm., $BaSO_4$ = 0,1236 Grm.

Berechnet für $C_{32}H_{16}N_4O_{14}S_4Ba_2$:	Gefunden:
Ba = 25,28	25,28 %.

Di-β-naphtoldisulfosäure-R-disazodiphenyldisulfonsäure, aus R-Säure und der Bidiazosulfonsäure, bildet ein leicht in Wasser lösliches, rothes Natriumsalz, dessen Färbung durch Alkalien kaum geändert, durch Säuren nach Gelb hin verschoben wird. Das entsprechende Baryumsalz, dem die Formel



zukommt, ist ein in Wasser sehr schwer lösliches, rothes krystallines Pulver, welches beim Trocknen schwarzroth wird mit metallisch grünem Schimmer.

Angew., trockene Subst.: 0,7257 Grm., $BaSO_4$ = 0,3722 Grm.

Berechnet für $C_{32}H_{14}N_4O_{20}S_6Ba_3$:	Gefunden:
29,85	30,19 % Ba.

Der Farbstoff aus Resorcin und Bidiazodiphenyldisulfonsäure scheint nicht einheitlich zu sein, denn die Analyse des Natriumsalzes lieferte unwahrscheinliche Werthe.

Giessen, im Juli 1902. Physikalisch-Chemisches Univ.-Laboratorium.

Ueber Wessel's Dicarbobase;[1])

von

C. Schall.

(Nachtrag.)

In diesem Journal 61,443 und 64,273 ward ein Körper, auf Grund analytischer Daten und hauptsächlich der Reactionen als normales, eventuell Pseudo-Jodmethylat der Wessel'schen Dicarbobase-$[C_{26}H_{20}N_5(CH_3)]CH_3J$ aufgefasst. Das jetzt noch etwas eingehender geprüfte Verhalten (s. w. u.) schliesst sich nun dieser Auffassung anscheinend gut an, lässt aber unerwarteter Weise die Anzahl der Methyle (1 oder 2) in der eben angeführten Formel zum mindesten noch unsicher erscheinen. Die Differenz der Analysenzahlen und Molekulargewichte dürften zu gering sein für eine sichere Entscheidung. Ein normales Jodhydrin liegt jedoch nach dem Gesagten keinesfalls vor. Daher erschien auch eine Methylbestimmung zunächst wenig aussichtsvoll. In Folgendem gebe ich nur das bis jetzt vorliegende Versuchsmaterial, unter obigem Titel, soweit, dass es genügend erscheint, das neue Problem klar zu stellen.

Bei genau oder fast genau 1 Mol. Jodmethyl auf 1 Mol. Dicarbobase (2 Grm., 2—3 stündig, 100°) entsteht bei Gegenwart von Methylalkohol, oder in toluolischer Lösung das fragliche Jodmethyl neben einer durch Benzol abtrennbaren, noch Jodspuren enthaltenden, bei 203° schmelzenden Substanz, offenbar unangegriffene Dicarbobase (bei Rohröffnung schwacher, jodmethylartiger Geruch). — Das Unverändertbleiben des Aussehens vom Reactionsprodukt nahezu bis zum hohen Schmelzpunkt entspricht einem quaternären Jodid.[2]) — Die Spaltung bei 260°—270° im Kohlendioxydstrom entfernt nur unvoll-

---

[1]) Als 3,5-Dianil-1,4-phenylurazol (Tetraphenylguanazol) nach M. Busch u. Th. Ulmer [Ber. 35 (1902), 1720] zu benennen, welche a. a. O. einen sehr nahe verwandten Körper, das 3,5-Dianil-4-phenylurazol beschrieben haben.

[2]) Farblose Krystalle bei fortgesetzter Umkrystallisation aus Weingeist.

kommen das Jod. — Wenn die a. a. O. angegebene Unzersetzbarkeit durch Sodalösung sich nur auf schnelleres Verreiben der festen Substanz mit ersterer bezieht und nicht vollkommen ist, wenn ferner genügend wässrige, alkoholische Lösungen mit Soda Natron, Ammoniak, Cyankalium, Fällungen erzeugen, (letztere in Salzsäure unter Blausäuregeruch löslich), so kommt doch auch dem Acridinium-Pseudojodmethylat ein in letzterer Hinsicht entsprechendes Verhalten zu (A. Hantzsch, Ber. 32 [1899], 3125). — Durch Umsetzung mit Silbersulfat entsteht ein wasserlösliches, krystallisirendes Oel, offenbar das Sulfat, analoge Fällungen gebend. — Diejenige mit Natron (intensiv bitter schmeckend) und Ammoniak scheinen wie bei dem erwähnten Acridinium-Jodmethylat verschieden hoch und über 200° zu schmelzen, während doch im Vergleich zur alkohollöslichen Dicarbobase (Schmelzp. 204°), diese methylirt und aus dem entsprechenden Jodhydrür abgeschieden, eher bei minder hoher Temperatur flüssig werden dürfte und keine solche Schwerlöslichkeit in Alkohol aufweisen sollte, wie sie obige Fällung zeigt. (Normal verhält sich Busch und Ulmer's Körper, nach deren Untersuchung, Anmerk. vorige Seite.)

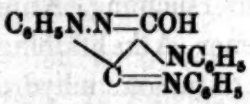
Im Endprodukt jener Alkalifällung liegt aber trotzdem, soweit geprüft ist, kein Ammoniumhydroxyd vor. — Fügt man 1 Grm. reines Natron (in 5 Ccm. Wasser) zu 1 Grm. des reinen, fraglichen Jodmethylats der Dicarbobase (in Wasser: absolut. Alkohol = $^{60}/_{40}$ Ccm., nöthigenfalls nach Zugabe von etwas absolutem Alkohol möglichst erkalten gelassen), so tritt sogleich Gelbfärbung und meist rasch wieder verschwindende Trübung ein; alsdann erfüllt sich die einen Augenblick klare Lösung fast plötzlich, indem sie dicklich wird, mit einem Haufen mikroskopischer Krystalle, welche sich über Nacht als schwerer, gelb- bis orangefarbener Niederschlag A aus der klar und farblos gewordenen Flüssigkeit absetzen und bei ca. 250° schmelzen. Nach Entfernung derselben giebt die Mutterlauge schon bei Zimmertemperatur in ein paar Tagen und nach Salzsäurezusatz in geringer Menge Nädelchen vom Verhalten des Spaltungsproduktes (Schmelzp. 161°) der Dicarbobase (Triphenylirtes Imidourazol a. a. O.).

Es ist A in den meisten Solventien nicht leicht, mit gelber Farbe löslich, sofort auf Säurezusatz, worauf erstere ver-

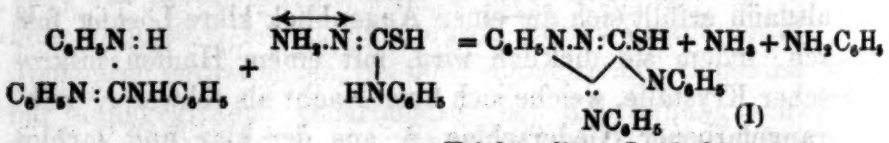
schwindet. Da eine Umkrystallisation nicht gelingen wollte, so wurde bei 100°—110° getrocknet und ergab die Substanz, noch eine sehr geringe Menge Jod enthaltend, % C 75,94 — 76,24 — 75,85; % H 5,33 — 6,79 (?); % N 17,15 — 16,83 — 17,35. Lieferte, in alkoholisch schwefelsaurer Lösung mit Jodnatrium gefällt, anscheinend die gleichen Krystalle von demselben Schmelzpunkt zurück, wie sie das ursprüngliche Jodmethylderivat aufweist. Wie bei der Natronfällung entstand auch bei der Jodentziehung durch Silberoxyd aus dem Jodmethylprodukt zum Theil eine gelbe Verbindung.

Die Base $[C_{26}H_{20}N_5(CH_3)]CH_3OH$, der Eingangs angeführten Formel eines quaternären Jodids entsprechend, würde 74,83% C, 6,01% H, 15,59% N, nach Wasserabspaltung erst 16,24% N verlangen. Eine monomethylirte Dicarbobase, welche, nach eben Gesagtem, kaum vorliegt, fordert dagegen 16,79% N. — Versuche, dieselbe mittelst Dimethylsulfat zu bereiten, verliefen bis jetzt nicht erfolgreicher als mit Jodmethyl.[1])

In der Hoffnung, zur Isomeren



vom Spaltungsprodukt (oder dessen Thioderivat) zu gelangen (um etwaiger Verwechslung von ersterem mit letzterem vorzubeugen), brachte man molekulare Mengen von Triphenylguanidin und 4-Phenylthiosemicarbazid in ein Bad von 180° bis 190°. Es konnte folgende Reaction stattfinden:



Triphenylirtes Imidothiourazol.

[1]) Hervorzuheben ist, dass die (Ber. 26 (1893), 1090 und dies. Journ. 61, 463) als Jodhydrür einer methylirten Dicarbobase aufgefasste Substanz, abgesehen von dem mehr zufälligen Auftreten in zwei Modificationen, nur sehr unerhebliche Unterschiede gegenüber dem hier besprochenen Jodmethyl-Reactionsprodukt zeigt, dessen Bestehen weiterer Prüfung unterliegt. Die Aufklärung der eigentlichen Constitution des letzteren sowie diejenige der Fällung mit Alkali wird wohl einen neuen Beitrag zu dem in letzter Zeit noch an anderen Fällen studirten, sogenannten anormalen Verhalten gewisser Jodmethylate gegen Alkali

Es entsteht nun allerdings unter Schwefelwasserstoff-, Ammoniak- und Anilinabspaltung ein aus dem Semicarbazid allein, nicht erhaltener, schwefel- und stickstoffhaltiger, alkalilöslicher Körper in guter Ausbeute (durch Ausfällen der alkoholischen Schmelzelösung mit verdünnter Natronlauge) — aus Alkohol umkrystallisirt mikroskopische, weisse Krystalle (Schmelzp. corr. 209°—210°.) — Aber die vorläufigen, analytischen Daten (12,17% S und 19,94% N) stimmen zu einem anderen Körper als I (s. o.), eher noch, wenn in (I) eine C_6H_5-Gruppe durch H ersetzt ist. ($C_{14}H_{12}N_4S$ verlangt 11,94% S und 20,89% N.)[1])

Das a. a. O. (dies. Journ. 61,441) erwähnte, nicht umkrystallisirbare Dinitrosoderivat der Dicarbobase, Schmelzp. ca. 112°, ist ein bei der Darstellung äusserst leicht sich verändernder und sich gelb bis braun färbender Körper, wodurch Analysen der Präparate von etwas verschiedener Bereitung nothwendig beeinflusst werden. Dies ist offenbar der Grund, warum bei Anwendung der neuen Formel der Dicarbobase (a. a. O. 64,269) die damalige N-Bestimmung des eben genannten Derivats auf eine Mononitrosoverbindung $C_{26}H_{20}NON_5$ (ber. 19,44% N) hinweist, die frühere Verbrennung aber auf das Nitrit. Bei sehr rascher Bereitung scheinen die erhaltenen Zahlen auf letzteres zu deuten, auch liegt der Schmelzpunkt dann höher.

Zum Schluss möchte ich Herrn Dr. H. Destraz für seine eifrige Mitwirkung bei Ausführung eines Theiles der Versuche bestens danken.

Zürich, Universität.

---

liefern (so z. B. Ber. 35 (1902), 2534 und 2588). — Der Satz (a. a. O. S. 1190, Z. 12 v. u.) bedeutet übrigens nicht völlige Unlöslichkeit.

[1]) Wäre demnach auf Identität mit dem 4-Phenyl-5-aniltriazolon-3-thiol (Schmelzp. 206°) von Busch und Ulmer zu untersuchen.

V. Internationaler Congress für angewandte Chemie. Berlin 1903.

Charlottenburg, den 3. December 1902.

Die Vorbereitungen für den in der Pfingstwoche des nächsten Jahres hierselbst tagenden V. Internationalen Congress für angewandte Chemie, den ersten seiner Art auf deutschem Boden, schreiten in erfreulicher Weise fort. Die an den würdigen Verlauf desselben geknüpften Erwartungen dürften wohl kaum getäuscht werden. Die Zahl der Mitglieder des Gesammtausschusses und des von demselben delegirten Organisationscomité's ist etwa auf 150 angewachsen. Wir finden in dem Gesammtausschuss den Herrn Reichskanzler, sämmtliche Staatssecretäre der Reichsämter und einzelne Mitglieder derselben, die Präsidenten des kaiserlichen Gesundheitsamtes, des Patentamtes sowie des Reichsversicherungsamtes, die Gesandten der deutschen Bundesstaaten, fast alle preussischen Ressortminister, Vertreter vieler preussischer Behörden und die Vertreter sämmtlicher deutschen Bundesstaaten. Ferner 12 Mitglieder der gesetzgebenden Körperschaften, 6 Mitglieder des Magistrats und der Stadtverordnetenversammlung mit dem Oberbürgermeister und Stadtverordnetenvorsteher an der Spitze und zahlreiche Vertreter der Grossindustrie. Etwa 60 der hervorragendsten Vertreter der deutschen Wissenschaft und Industrie bereiten als Organisationscomité den Congress vor. Für die Bestreitung der Unkosten des Congresses sind sehr bedeutende Mittel bereitsgestellt worden, welche von dem Schatzmeister des Congresses, Herrn Landtagsabgeordneten Dr. Böttinger verwaltet werden.

Die ausländischen Staaten, deren Regierungen auf diplomatischem Wege von dem Congresse in Kenntniss gesetzt und zur Entsendung von Delegirten aufgefordert werden, haben eigne Organisationscomité's gebildet, welche sich mit dem Berliner Organisationscomité in steter Verbindung halten. Es ist eine starke Betheiligung an den Verhandlungen des Con-

gresses aus allen Ländern Europas und sogar aus den überseeischen Ländern zu erwarten.

Die Arbeiten des Congresses werden in 11 Sectionen erledigt werden. Der Präsident des Congresses, Herr Geheimer Regierungsrath Professor Dr. Otto N. Witt, hat in einer Sitzung mit den an die Spitze der einzelnen Sectionen gestellten Herrn die grundlegenden Principien für die wissenschaftliche Ausgestaltung des Congresses festgestellt. Die Sectionen sind wie folgt eingeteilt worden:

I. Analystische Chemie, Apparate und Instrumente. Vorsitzender: Professor Dr. G. von Knorre, Charlottenburg, Technische Hochschule.

II. Chemische Industrie der anorganischen Produkte. Vorsitzender: Geheimer Regierungsrath Dr. Heinecke, Berlin NW, Wegelystr.

III. Metallurgie, Hüttenkunde und Explosivstoffe. Vorsitzender: Geh. Regierungsrath Prof. Dr. J. Weeren, Charlottenburg, Stuttgarterplatz 13.

IV. Chemische Industrie der organischen Produkte.
Subsection A: Organische Präparate inclusive Theerprodukte. Vorsitzender: Geheimer Regierungsrath Professor Dr. H. Wichelhaus, Berlin NW 40, Grosse Querallee 1.
Subsection B: Farbstoffe und ihre Anwendung. Vorsitzender: Regierungsrath Lehne, Grunewald, Trabenerstr. 9.

V. Zuckerindustrie. Vorsitzender: Professor Dr. Herzfeld, Grunewald, Gillstr. 12.

VI. Gährungsgewerbe und Stärkefabrikation. Vorsitzender: Geheimer Regierungsrath Professor Dr. Delbrück, Berlin W 15, Fasanenstr. 44.

VII. Landwirthschaftliche Chemie. Vorsitzender: Geheimer Hofrath Professor Dr. Wagner, Darmstadt.

VIII. Hygiene. Medicinische und pharmazeutische Chemie. Nahrungsmittel. Vorsitzender: Medicinalrath Dr. E. A. Merck, Darmstadt.

IX. Photochemie. Vorsitzender: Professor Dr. R. Miethe, Charlottenburg, Kantstr. 42.

X. Elektrochemie und physikalische Chemie. Vorsitzender: Dr. Henry T. Böttinger, Elberfeld.

XI. Rechts- und wirthschaftliche Fragen in Verbindung mit der chemischen Industrie. Vorsitzender: Dr. C. A. Martius, Berlin W 9, Vossstr. 12.

Diese Sectionen sind bereits constituirt und haben auch eigene Sitzungen abgehalten, in denen alles vorliegende Material berathen wurde. Von jeder Section werden einige Fragen von allgemeiner und internationaler Bedeutung aufgestellt werden, für welche Referenten und Correferenten ernannt sind, und an deren Behandlung sich eine Discussion sowie schliesslich eine dem Congress in seiner Schlusssitzung vorzulegende Resolution zu knüpfen hat. Ausserdem liegen bereits für jede Section eine Anzahl von Einzelvorträgen von Fachgenossen des Inlandes sowie des Auslandes vor.

In den 3 Plenarsitzungen werden ausser den officiellen Eröffnungs- und Schlussreden von Seiten hervorragender Vertreter der Wissenschaft und Industrie verschiedener Länder zusammenfassende Vorträge gehalten werden.

Eine Reihe von besonders wichtigen Fragen aus dem Gebiete der analytischen Chemie wird von einer besonderen internationalen Analysencommission bearbeitet.

Eine besondere Ausstellung von Apparaten und Präparaten wird der Congress als solcher nicht veranstalten. Es ist indessen sicher, dass den Mitgliedern des Congresses während der Tagung desselben vielfache Gelegenheit geboten werden wird, Neuerungen aus den verschiedensten Gebieten der Chemie kennen zu lernen. Vorträge mit Demonstrationen werden auch in den Sitzungen der einzelnen Sectionen zugelassen werden.

Die Plenarsitzungen sowie die Sectionsberathungen werden im Reichstagsgebäude stattfinden. Nur die Section X „Elektrochemie und physikalische Chemie“ wird wegen der mit den Vorträgen verbundenen Experimente im Hörsaal des physikalischen Institutes tagen.

Ein Ortsausschuss ist unter dem Vorsitz des Herrn Commerzienrathes Dr. J. F. Holtz constituirt worden. Das reichhaltige Programm der festlichen Veranstaltungen ist bereits

aufgestellt worden. Geplant wird am Abend des 2. Juni nach der Begrüssung im Reichstagsgebäude eine zwanglose Zusammenkunft an geeigneter Stelle. Ferner im Laufe der Congresswoche ein Festdiner und ein Commers. Auch wird die Stadt Berlin einer grossen Zahl von Congressmitgliedern ein Fest geben. Eine Vorstellung im Opernhause und ein Gartenfest sind ebenfalls in Aussicht genommen. Ein gemeinsamer Ausflug in die Umgegend von Berlin wird den Congress zum Abschluss bringen.

Die Einladungen zum Congress, welche alle für die Theilnehmer wissenswerthen Einzelheiten enthalten, sollen im Laufe des Monats Januar in 40—50000 Exemplaren an die seit nahezu zwei Jahren gesammelten Adressen in allen Ländern der Welt versandt werden.

Mitteilungen und Anfragen, welche den Congress betreffen, sind an das Bureau desselben, Charlottenburg, Marchstrasse 21, zu richten.

Berichtigungen.

Bd. 66, S. 2 Z. 7 v. u. lies structurisomerer statt physikalisch-isomerer.

S. 21 Z. 13 v. ob. fehlt rechts der Addent + $CH_2.Br.NO_2$.

S. 57 Z. 13 v. ob. lies phtalestersaures statt phtalsaures.

S. 338 Z. 11 v. u. lies 0,1709 Grm. J statt 0,17004.

S. 478 Z. 11 v. ob. lies NO_2-Gruppe statt NO-Gruppe.

S. 478 Z. 7 v. unt. lies NO_2-Gruppe statt NO-Gruppe.

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1902.

Journal für praktische Chemie.

Neue Folge.

Band **65** und **66.**

Autorenregister.

Bamberger, E., u. E. W. Wheelwright, über die Einwirkung von Diazobenzol auf Acetessigäther, Acetessigsäure u. „Benzolazoacetessigäther" **65**, 123.

Bamberger, E., u. H. Witter, über Formazylphenylketon **65**, 139.

Bauer, W., s. G. Heller und W. Bauer.

Beckurts, H., Mittheilungen aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochule zu Braunschweig **66**, 172, 231, 261.

Beckurts, H. u. Frerichs, Beiträge zur Kenntniss der Rhodanessigsäuren und der Thiooxyfettsäureanilide **66**, 172.

Benöhr, O-, über s-o-p-Diamidobenzophenon **65**, 310.

Berend, L., u. F. Heymann, über m-Dinitroacetophenon und seine Derivate **66**, 290.

Bertram, W., über Di-o-dinitrodiphenylmethan u. Di-o-dinitrobenzophenon **65**, 327.

Biehringer, J., u. W. Topaloff, über Thiopyronin **65**, 499.

Böttger, W., u. A. Kötz, zur Kenntniss der Reaction zwischen Chloralhydrat u. Alkali **65**, 481.

Breustedt, G., s. G. Frerichs u. G. Breustedt.

Budde, Chr., s. J. Troeger und Chr. Budde.

Busch, M., Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen **65**, 473.

Busch, M., u. E. Lingenbrink, über die Grenzen der Bildung cyklischer Dithiokohlensäureester **65**, 473.

Curtius, Th., Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg **65**, 1, 20, 188, 387, 394, 564; **66**, 16, 321, 332.

Decker, H., über Nitrochinolone u. Nitrocarbostyrile (Forts.) **65**, 300.

Diergart, P., die ψευδάργυρος-Frage vom chemisch-metallurgischen Standpunkte. Beitrag zur Urgeschichte des Zinkes **66**, 339.

Döring, Th., das chemische Verhalten des auf aluminothermischem Wege dargestellten Chroms gegen Chlorwasserstoffsäure **66**, 65.

Edinger, A., u. J. B. Ekeley, über die durch Einwirkung von Chlorschwefel auf aromatische Amine entstehenden Dithionium-

basen und Halogensubstitutionsprodukte **66**, 209.
Ekeley, J. B., s. A. Edinger u. J. B. Ekeley.
Elbs, K., und Th. Wohlfahrt, über einige Benzidine **66**, 558.
Engelhardt, R., Notiz über einige Säurederivate des 2, 3-Methoxynaphtols **65**, 536.
Engelmann, M., s. M. Guthzeit u. M. Engelmann.
Erlenmeyer jun., E., über die sogenannte Theorie der Partialvalenzen **66**, 346.

Findeisen, Th. von, Einwirkung von p-Toluolsulfonchlorid auf Natriumacetessigester **65**, 529.
Flachsländer, J., s. G. Schultz u. J. Flachsländer.
Flürscheim, B., über die Addition von Alkohol an Nitroderivate des Styrols **66**, 16; über die Substitutionsgesetze bei aromatischen Verbindungen **66**, 321.
Frerichs, G., zur quantitativen Bestimmung des Tellurs **66**, 261; s. a. H. Beckurts und G. Frerichs.
Frerichs, G., u. G. Breustedt, Beiträge zur Kenntniss der Arylhydantoïne **66**, 231.
Friessner, A., zur Entstehung des Acetessigesters **65**, 528; über einen neuen Diacetylbernsteinsäureester 532.
Fritsche, P., zur Alkoholsynthese **65**, 597.

Gnehm, R., u. L. Veillon, zur Kenntniss des m-Oxyphenyl-p-tolylamins **65**, 49.
Guthzeit, M., u. M. Engelmann, Beiträge zur Kenntniss der Einwirkung halogensubstituirter Fettsäureester auf die Natriumverbindungen einiger gesättigter und ungesättigter Malonsäureesterderivate **66**, 104.
Guthzeit, M., u. C. Jahn, über die Einwirkung von Aminbasen auf Dicarboxylglutarsäureester (ω_2 ω_2'-Propantetracarbonsäureester) u. von Chloressigsäureester auf Dicarboxylglutaconsäureester (ω_2 ω_2'-Propantetracarbonsäureester) **66**, 1.

Hähle, über Guajacolsulfonsäure **65**, 95.
Haibach, A., Methylirung des symm. Nitrotoluidins **65**, 242; Methylirung des o-Nitro-p-toluidins 246.
Heller, G., u. W. Bauer, über die Entschwefllung von Aryldithiocarbamaten **65**, 365.
Hesse, A., u. O. Zeitschel, über Orangenblüthenöl II **66**, 481.
Hesse, O., über Laudanin **65**, 42; zur Kenntniss des Ecgonins **65**, 91; Beitrag zur Kenntniss der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandtheile (7. Mittheilung) **65**, 537; über Hyoscin u. Atroscin **66**, 194; zur Kenntniss der Cocablätter **66**, 401.
Heymann, F., s. L. Berend und F. Heymann.
Hornung, V., s. J. Troeger und V. Hornung.
Hurdelbrink, F., s. J. Troeger u. F. Hurdelbrink.
Hüthig, O., s. H. Walbaum u. O. Hüthig.

Jahn, C., s. M. Guthzeit u. C. Jahn.
Jörgensen, C. V., einige Versuche zur Darstellung von Thionsäuren u. Dithiosäuren der Fettsäurereihe **66**, 28.

Klages, A., über das Nitril der Aminoessigsäure **65**, 188; Synthese von Pyrazolen aus 1, 3-Diketonen und Diazoessigester **65**, 387; über symm. u. asymm. Triäthylbenzol 394.
Klages, A., u. W. Storp, über den Einfluss von Alkylgruppen auf die Reactionsfähigkeit halogenirter Benzole **65**, 564.
Kolb, A., eine neue Fällungs- und Trennungsmethode für Thorerde **66**, 59.
Kondakow, J., Synthesen unter Einwirkung von Zinkchlorid in der hydroaromatischen Reihe **65**, 201; zur Richtigstellung **66**, 479.
Kötz, A., s. W. Böttcher u. A. Kötz.

Leimbach, R., das Hydrazid der Brenzschleimsäure **65**, 20; Pyknometer **66**, 475.

Lingenbrink, E., s. M. Busch u. E. Lingenbrink.

Marchlewski, L., zur Chemie des Chlorophylls 65, 161.
Marko, D., über den fünfatomigen Alkohol aus Diallylpropylcarbinol 65, 45.
Mehner, H., über die Kuppelung der Toluidine mit Diazoverbindungen. Ein Beitrag zur Kenntniss der Diazoaminoverbindungen 65, 401; über die Einwirkung von Formaldehyd auf Anthranilsäuremethylester 65, 533.
Meyer, E. von, Untersuchungen aus dem organisch-chemischen Laboratorium der K. S. Technischen Hochschule zu Dresden 65, 258, 401, 479, 528, 529, 532, 533, 579; 66, 265, 353.
Meyer, E. von, Beiträge zur Kenntniss des Acetessigesters und seiner Abkömmlinge 65, 528; Mittheilung über Brunner's Isosalicylsäure 65, 304.

Petschnikoff, A., über die Einwirkung von Schwefelsäure auf das aus Allylmethyltertiärbutylcarbinol zu gewinnende Glycerin 65, 168.
Pfitzinger, W., über Condensationen der Isatinsäure zu Cinchoninsäure und ihren Derivaten 66, 263.
Pinnow, J., über die Reduction aromatischer Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure 65, 579; Prüfung farbloser organischer Verbindungen auf Lichtempfindlichkeit 66, 265.
Ponzio, G., über die Reduction der primären Dinitrokohlenwasserstoffe mit Aluminiumamalgam 65, 197; zur Constitutionsfrage der primären Dinitrokohlenwasserstoffe 66, 478.

Raetze, W., s. R. von Walther u. W. Raetze.
Rassow, B., Mittheilungen aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium zu Leipzig 65, 97.
Rassow, B., u. K. Rülke, über die Einwirkung des Hydrabenzols u. seiner Substitutionsprodukte auf Aldehyde 65, 97.
Rülke, K., s. B. Rassow und K. Rülke.

Saytzeff, A., Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. A. S. zu Kasan 65, 45, 168.
Schall, C., über Wessel's Dicarbobase 66, 576.
Schliom, S., Bildung quaternärer aromatischer Basen 65, 252.
Schnitzspahn, K., über s-Di-o-dinitrodiphenylmethan 65, 315.
Scholl, R., zur Constitutionsfrage der primären Dinitrokohlenwasserstoffe 66, 206.
Schorlemmer, K., Darstellung des s-o-p-Dinitrodiphenylmethans 65, 305.
Schultz, G., u. J. Flachsländer, über Niträthylbenzole und daraus hergestellte Tetrazofarbstoffe 66, 153.
Schultz, G., u. M. Tichomiroff, über einige Isomere der Ericabase 65, 150.
Staden, O., Methylirung des p-Nitro-o-toluidins 65, 249.
Staedel, W., Mittheilungen aus W. St.'s Laboratorium, Technische Hochschule zu Darmstadt 65, 239, 252, 305, 308, 310, 313, 315, 327.
Stollé, R., die titrimetrische Bestimmung von Hydrazin und die Verwendung von Hydrazinsulfat zur Titerstellung der Jodlösung 66, 332.
Storp, W., s. A. Klages und W. Storp.
Strömholm, D., über eine Klasse von Doppelsalzen 66, 423, 517.

Tatschaloff, A. von, Methylirung des o-Nitro-o-toluidins 65, 239; Darstellung des o-Nitrobenzophenons 308.
Thyssen, H., das Hydrazid der α-Thiophencarbonsäure 65, 1.
Tichomiroff, M., s. G. Schultz u. M. Tichomiroff.
Tiesenholt, W. von, über die Zusammensetzung des Chlorkalks 65, 512.
Topaloff, W., s. J. Biehringer u. W. Topaloff.
Troeger, J., u. Chr. Budde, über arylsulfonirte Alkohole und arylsulfonirte Säuren 66, 130.

Troeger, J., u. V. Hornung, über die Einwirkung von arylsulfinsauren u arylthiosulfonsauren Salzen sowie Thiophenolaten auf Phtalylchlorid **66**, 345.
Troeger, J., u. F. Hurdelbrink, über in p-Stellung monohalogensubstituirte arylthiosulfonsaure Salze **65**, 82.

Veillon, L., s. R. Gnehm u. L. Veillon.

Wagner, V., über s-o-p-Dioxydiphenylmethan **65**, 313.
Walbaum, H., und O. Hüthig, über das Ceylon-Zimmtöl **66**, 47.
Wallach, O., zur Geschichte des Fenchens. Eine Antwort an Herrn Kondakow **65**, 586.
Walther, R. von, Untersuchungen über die Reactionsfähigkeit der Alkyloxysäuren **65**, 479.
Walther, R. von, u. W. Raetze, zur Kenntniss des p-Chlorbenzaldehyds **65**, 258.
Wheelwright, E. W., s. E. Bamberger u. E. W. Weelwright.
Witter, H., s. E. Bamberger u. H. Witter.
Wohlfahrt, Th., über die elektrochemische Reduction von 2, 2-Dinitrodiphenyl zu Phenazon und einige Derivate des Phenazons **65**, 295; zur Kenntniss der p- u. o-Nitrobenzolsulfonsäure **66**, 551; s. a. K. Elbs u. Th. Wohlfahrt.

Zeitschel, O., s. A. Hesse u. O. Zeitschel.
Zimmermann, M. R., Benzocyanaldoxim u. Abkömmlinge **66**, 353.
Zohlen, O., über die Einwirkung von Dimethylsulfat auf Michler'sches Keton und Auramin **66**, 387.

Sachregister.

Acetessigäther $C_6H_{10}O_3$.
Acetophenon C_8H_8O.
Aethantetracarbonsäureester $C_{10}H_{14}O_8$.
Aethantricarbonsäuretriamid $C_5H_9O_3N_3$.
Aldehyde, über die Einwirkung des Hydrazobenzols und seiner Substitutionsprodukte auf A. (B. Rassow u. K. Rülke) **65**, 97.
Alkohol, über den fünfatomigen A. aus Diallylpropylcarbinol (D. Marko) **65**, 45; über arylsulfonirte A. e (J. Troeger u. Chr. Budde) **66**, 130.
Alkoholaddition s. Styrol.
Alkoholsynthese, zur A. (P. Fritzsche) **65**, 597.
Alkylgruppen, über den Einfluss von A. auf die Reactionsfähigkeit halogonirter Benzole (A. Klages u. W. Storp) **65**, 564.
Alkyloxysäuren, Untersuchungen über die Reactionsfähigkeit der A. (R. von Walther). Vorl. Mitth. **65**, 479.
Allylmethyltertiärbutylcarbinol, über die Einwirkung von Schwefelsäure auf das aus A. zu gewinnende Glycerin (A. Petschnikoff) **65**, 168.
Aluminotherm. Methode s. Chrom.
Aminbildung s. Dinitrokohlenwasserstoffe.
Amine, über die durch Einwirkung von Chlorschwefel auf aromatische A. entstehenden Dithioniumbasen und Halogensubstitutionsprodukte (A. Edinger u. J. B. Ekeley) **66**, 209.
Aminoacetonitril $C_2H_4N_2$.
Aminoäthylendicarbonsäureester $C_8H_{13}O_4N$.

Aminoazoverbindungen s. Diazoverbindungen.
Aminopropionsäurenitril $C_3H_6N_2$.
Ammoniumverbindungen, Doppelsalze des Quecksilberchlorids mit alkylsubstituirten A. (D. Strömholm) 66, 466, 517.
Anilidoessigsäure $C_9H_9O_2N$.
Anthranilsäure $C_7H_7O_2N$.
Apparate s. Pyknometer.
Aryldithiocarbamate s. Dithiocarbaminsäure.
Arylsulfonirte Alkohole s. Alkohol.
Arylthiosulfonsäure s. Thiosulfonsäure.
Atroscin, über A. (O. Hesse) 66, 194.
Auramin, über die Einwirkung von Dimethylsulfat auf Michler'sches Keton u. A. (O. Zohlen) 66, 387; methylschwefelsaures Methyl.-A. 388; einige Polyjodide des Methyl-A.s 397.
Azide s. Hydrazide.
Azophenin s. Hydroxyphenylazotoluidin.

Basen, Bildung quarternärer aromatischer B. (S. Schliom) 65, 252.
Benzaldehyd C_7H_6O.
Benzidin $C_{12}H_{12}N_2$.
Benzocyanaldoxim $C_8H_6ON_2$.
Benzolazoacetessigäther $C_{12}H_{14}O_3N_2$.
Benzole, über den Einfluss von Alkylgruppen auf die Reactionsfähigkeit halogenirter B. (A. Klages u. W. Storp) 65, 564.
Benzophenon $C_{13}H_{10}O$.
Benzoylamidrazon $C_{14}H_{13}ON_3$.
Benzoylcyanid C_8H_5ON.
Benzylcyanid C_8H_7N.
Berichtigungen 65, 583.
Brenzschleimsäure $C_5H_4O_3$.
Bromessigsäureester $C_4H_7O_2Br$.
Butanpentacarbonsäureester $C_{19}H_{20}O_{10}$.
Butantricarbonsäure $C_7H_{10}O_6$.
Butenpentacarbonsäureester $C_{19}H_{28}O_{10}$.
Butentetracarbonsäureester $C_{16}H_{24}O_8$.
Butentricarbonsäure $C_7H_8O_6$.

Camphen, über die C.e (J. Kondakow) 65, 205; Synthese von Estern des tertiären Bornylalkohols aus C. mit organischen Säuren 223. — S. a. Orangenblüthenöl.
Caryophyllen $C_{15}H_{24}$.
Ceylon-Zimmtöl s. Zimmtöl.
Chinolin C_9H_7N.
Chinolone, über Nitro-Ch. u. Nitrocarbostyrile (H. Decker) 65, 300; Nitrirung der ana-Nitroalkyl-Ch. 300; Bildung von Dinitroalkyl-Ch.n 301.
Chloralhydrat $C_2H_3O_2Cl_3$.
p-Chlorbenzaldehyd C_7H_5OCl.
Chlorkalk, über die Zusammensetzung des Ch.s (W. von Tiesenhold) 65, 512.
Chlorophyll, zur Chemie des Ch.s (L. Marchlewski) 65, 161.
Chlorschwefel, über die durch Einwirkung von Ch. auf aromatische Amine entstehenden Dithioniumbasen und Halogensubstitutionsprodukte (A. Edinger u. J. B. Ekeley) 66, 209.
Chrom, das chemische Verhalten des auf aluminothermischem Wege dargestellten Ch.s gegen Chlorwasserstoffsäure (Th. Döring) 66, 65.
Chromchlorür u. -chlorid s. Chrom.
Cinchoninsäure $C_{10}H_7O_2N$.
Cocablätter, zur Kenntniss der C. (O. Hesse) 66, 401.
Cocacetin (O. Hesse) 66, 408.
Cocaflavetin (O. Hesse) 66, 415; Nor-C. 416.
Cocaflavin (O. Hesse) 66, 413.
Cocamin (O. Hesse) 66, 418.
Cocasäure (O. Hesse) 66, 419; β-Iso-C. 420; Proto-C. u. Protoiso-C. 421.
Congress, internationaler C. für angewandte Chemie 66, 207, 580.
Cuminaldehyd $C_{10}H_{12}O$.
Cyanamid CH_2N_2.
Cymol $C_{10}H_{14}$. — S. a. Benzole.

Dehydrothio-m-xylidin $C_{16}H_{16}N_2S$.
Diacetylbernsteinsäureester $C_{12}H_{18}O_6$.
Diallylpropylcarbinol, über den fünfatomigen Alkohol aus D. (D. Marko) 65, 45.
Diazoaminoverbindungen s. Diazoverbindungen.
Diazobenzol $C_6H_6ON_2$.
Diazoessigsäureäthylester $C_4H_6O_2N_2$.
Diazoverbindungen, über die Kuppe-

lung der Toluidine mit D. Ein Beitrag zur Kenntniss der Diazoaminoverbindungen (H. Mehner) 65, 401.
Dicarbobase, über Wessel's D. (C. Schall) 66, 576.
Dicarboxylglutaconsäurester $C_{15}H_{22}O_8$.
Dicarboxylglutarsäureester $C_{15}H_{24}O_8$.
Diketone, Synthese von Pyrazolen aus 1,3-D.n und Diazoessigester (A. Klages) 65, 387.
Dimethylsulfat, über die Einwirk. von D. auf Michler'sches Keton u. Auramin (O. Zohlen) 66, 387.
Dinitrodiphenyl s. Diphenyl.
Dinitrodiphenyldisulfid $C_{12}H_8O_4N_2S_2$.
Dinitrokohlenwasserstoffe, über die Reduction der primären D. mit Aluminiumamalgam (G. Ponzio) 65, 197; zur Constitutionsfrage der primären D. (R. Scholl) 66, 206; zur Constitutionsfrage der primären D. (G. Ponzio) 66, 478.
Diphenyl $C_{12}H_{10}$.
Diphenylketon s. Benzophenon.
Diphenylmethan $C_{13}H_{12}$.
Dithiocarbaminsäure CH_3NS_2.
Dithiokohlensäureester, über die Grenzen der Bildung cyklischer D. (M. Busch u. E. Lingenbrink) 65, 473.
Dithioniumbasen, über die durch Einwirkung von Chlorschwefel auf aromatische Amine entstehenden D. u. Halogensubstitutionsprodukte (A. Edinger u. J. B. Ekeley) 66, 209.
Dithiosäuren s. Thionsäuren.
Doppelsalze, über eine Klasse von D.n (D. Strömholm) 66, 423, 517.

Ecgonin, zur Kenntniss des E.s (O. Hesse) 65, 91.
Elektrochemische Reduction s. Diphenyl.
Ericabase, über einige Isomere der E. (G. Schultz u. M. Tichomiroff) 65, 150.
Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$.

Farbstoffe s. Lichtempfindlichkeit.
Fenchene, über die F. (J. Kondakow) 65, 212; Synthese von Estern des tertiären Fenchylalkohols aus F. mit organischen Säuren 227; zur Geschichte des F.s (O. Wallach) 586.
Flechten, Beitrag zur Kenntniss der Fl. u. ihrer charakteristischen Bestandtheile (O. Hesse). 7. Mittheilung 65, 537.
Fluorescenzmittel s. Lichtempfindlichkeit.
Formazylcarbonsäure $C_{14}H_{12}O_2N_4$.
Formazylphenylketon $C_{20}H_{16}ON_4$.
Formazylwasserstoff $C_{13}H_{12}N_4$.
Furanverbindungen s. Brenzschleimsäure.
Furfurol $C_5H_4O_2$.

Geraniol s. Orangenblüthenöl.
Geranylacetat s. Orangenblüthenöl.
Glycerin, über die Einwirknng von Schwefelsäure auf das aus Allylmethyltertiärbutylcarbinol zu gewinnende Gl. (A. Petschnikoff) 65, 168.
Glycolsäurenitril C_2H_3ON.
Guajacolsulfonsäure, über G. (G. Hähle) 65, 95.
Guanidin CH_5N_3.

Harnstoff CH_4ON_2.
Heptanhexacarbonsäureester $C_{19}H_{28}O_{12}$.
Hippursäurenitril s. Aminoacetonitril.
Hydantoïne, Beiträge zur Kenntniss der Aryl-H. (G. Frerichs u. G. Breustedt) 66, 231.
Hydrazide, H. u. Azide organischer Säuren (Th. Curtius) 25. Abhandlung: Das Hydrazid der α-Thiophencarbonsäure (H. Thyssen) 65, 1; 26. Abhandlung: Das H. der Brenzschleimsäure (R. Leimbach) 65, 20.
Hydrazin, die titrimetrische Bestimmung von H. und die Verwendung von H.-sulfat zur Titerstellung der Jodlösung (R. Stollé) 66, 332.
Hydrazobenol $C_{12}H_{12}N_2$.
Hydrazotoluol $C_{14}H_{16}N_2$.
Hydrazoverbindungen, Studien über H. (B. Rassow). III. Ueber die Einwirkung des Hydrazobenzols u. seiner Substitutionsprodukte auf Aldehyde (B. Rassow u. K. Rülke) 65, 97.
Hydroaromatische Reihe s. Synthesen.
Hydrolyse s. Katalyse.

Hydrozimmtaldehyd $C_9H_{10}O$.
Hydroxyphenylazotoluidin $C_{31}H_{26}ON_4$.
Hyoscin, über H. (O. Hesse) **66**, 194.

Indol s. Orangenblüthenöl.
Isaconitsäureester $C_{12}H_{18}O_6$.
Isatinsäure $C_9H_7O_3N$.
Isosalicylsäure s. Salicylsäure.

Jodbenzol C_6H_5J.
Jodcetylmesitylen $C_{25}H_{43}J$.
Jodcymol $C_{10}H_{13}J$.
Jodlösung s. Titerstellung.
Jodpropionsäureester $C_4H_7O_2J$.

Katalyse. Ueber den katalytischen Einfluss von Platin auf Reactionen, bei denen Wasser betheiligt ist (Hydrolyse). W. Böttger u. A. Kötz) **65**, 481.
Keton, über die Einwirkung von Dimethylsulfat auf Michler'sches K. u. Auramin (O. Zohlen) **66**, 387.
Kohlenwasserstoffe, s. Dinitro-K.
Kresol C_7H_8O.

Laudanin, über L. (O. Hesse) **65**, 42.
Lichtempfindlichkeit, Prüfung farbloser organischer Verbindungen auf L. (J. Pinnow) **66**, 265.
Linalool $C_{10}H_{18}O$; s. a. Orangenblüthenöl.
Linalylacetat s. Orangenblüthenöl.
Lutidindicarbonsäure C_9H_9N.

Malonsäureäthylester $C_7H_{12}O_4$.
Mandelsäure $C_8H_8O_3$.
Melamin $C_3H_6N_6$.
Mesitylen s. Jodcetylmesitylen.
Methylamylketon $C_7H_{14}O$.
Methylendibernsteinsäure s. Pentantetracarbonsäure.
Monocarboxylglutarsäureester $C_{12}H_{19}O_6$.

Naphtol $C_{10}H_8O$.
Nerol s. Orangenblüthenöl.
Nerolidol s. Orangenblüthenöl.
Neroliöl s. Orangenblüthenöl.
Nitroäthylbenzole $C_8H_9O_2N$.
Nitrobenzolsulfonsäure $C_6H_5O_5NS$.
Nitrochinolone s. Chinolone.
Nitrokörper, über die Reduction aromatischer N. mit Zinn u. Salzsäure (J. Pinnow) **65**, 579.
Nitrotoluidine $C_7H_9O_2N_2$.
Nonylaldehyd $C_9H_{18}O$.

Orangenblüthenöl, über O. II (A. Hesse u. O. Zeitschel) **66**, 481.
Oxyfettsäuren s. Thiooxyfettsäureanilide.
m-Oxyphenyl-p-tolylamin $C_{13}H_{13}ON$.

Partialvalenzen s. Valenzen.
Pentanhexacarbonsäureester $C_{23}H_{36}O_{12}$.
Pentantetracarbonsäure $C_9H_{12}O_8$.
Phellandren $C_{10}H_{16}$.
Phenazin $C_{12}H_8N_2$.
Phenazon $C_{12}H_8N_2$.
Phentriazin $C_7H_5N_3$.
α-Phentriazylphenylketon $C_{14}H_9ON_3$.
Phenyläthylalkohol s. Orangenblüthenöl.
Phenyldithiocarbazinsäure s. Dithiokohlensäureester.
Phenylessigsäure s. Orangenblüthenöl.
Phenylmethylbenzoyltriazol $C_{16}H_{13}ON_3$.
Phtalylchlorid $C_8H_4O_2Cl_2$.
Propantetracarbonsäureester s. Dicarboxylglutarsäureester.
Propentetracarbonsäureester s. Dicarboxylglutaconsäureester.
Propionitril C_3H_5N.
ψευδάργυρος, die ψ.-Frage vom chemisch-metallurgischen Standpunkte. Beitrag zur Urgeschichte des Zinks (P. Diergart) **66**, 339.
Pyknometer (R. Leimbach) **66**, 475.
Pyrazol $C_3H_4N_2$.

Quarternäre aromatische Basen, Bildung derselben (S. Schiom) **65**, 252.
Quecksilberchlorid, über Doppelsalze des Q.s (D. Strömholm) **66**, 423; Darstellung 426; Verhalten der Doppelsalze gegen Aether 430; über die Tensionen der Q.-Doppelsalze 434; über Lösungen von Q. in Aether 442; über den Zustand der Doppelsalze in Wasserlösung 450; Alkylsulfinverbindungen des Q.s 453; Doppelsalze des Q.s mit alkylsubstituirten Ammoniumverbindungen 466; mit Ammonium-

verbindungen 517; Doppelsalze zweiwerthiger organischer Basen 519; Doppelsalze zweiwerthiger Metalle 521; Krystallographisches 523; die spez. Gew. der Doppelsalze 524; Zusammenstellung 528; Beziehungen zwischen den Tensionen der Grenztypensalze u. der Constitution der Basen 533; Schmelzpunkte einiger Grenztypensalze 536; Spez. Gew. und Mol.-Volum der Grenztypensalze 538; theoretische Bemerkungen 540.

Rhodamin, Darstellung der Disulfosäure des Di-p-tolyl-Rh.s aus m-Oxyphenyl-p-tolylaminmonosulfosäure (R. Gnehm u. L. Veillon) 65, 63.

Rhodanessigsäuren, Beiträge zur Kenntniss der Rh. und der Thiooxyfettsäureanilide (H. Beckurts u. G. Frerichs) 66, 172.

Richtigstellung, zur R. s. Synthesen.

Salicylsäure $C_7H_6O_3$.

Säuren, über arylsulfonirte S. (J. Troeger u. Chr. Budde) 66, 130.

Schwefel, die Lösung von Sch. in rauchender Schwefelsäure (J. Biehringer u. W. Topaloff) 65, 500.

Schwefelbasen s. Dithioniumbasen.

Schwefelkohlenstoff, Einwirkung von Sch. auf Natriumzinkmethyl (C. V. Jörgensen) 66, 39.

Stilben $C_{14}H_{12}$.

Styrol C_8H_8.

Substitutionsgesetze, über S. bei aromatischen Verbindungen (B. Flürscheim) 66, 321.

Sulfinsäuren, über die Einwirkung von Salzen der Aryl-S. u. Arylthiosulfonsäuren auf Phtalylchlorid (J. Troeger u. V. Hornung) 66, 345.

Sulfinverbindungen, Doppelsalze des Quecksilberchlorids mit Alkyl-S. (D. Strömholm) 66, 453.

Sulfone u. Sulfonsäuren s. Alkohole u. Säuren.

Synthesen, S. unter Einwirkung von Zinkchlorid in der hydroaromatischen Reihe (J. Kondakow) 65, 201; zur Richtigstellung 66, 479.

Tellur, zur quantitativen Bestimmung des T.s (G. Frerichs) 66, 261.

Tetrazofarbstoffe aus Diamidodiäthyldiphenyl (G. Schultz u. J. Flachsländer) 66, 171.

Thiacetamid C_2H_5NS.

Thiacetylchlorid C_2H_3SCl.

Thiochinanthren $C_{18}H_{12}N_2S_2$.

Thioharnstoff CH_4N_2S.

Thionsäuren, einige Versuche zur Darstellung von Th. u. Dithiosäuren der Fettsäurereihe (C. V. Jörgensen) 66, 28.

Thiooxyfettsäureanilide, zur Kenntniss der Th. (H. Beckurts u. G. Frerichs) 66, 172.

α-Thiophencarbonsäure $C_5H_4O_2S$.

Thiophenolate, über die Einwirkung von Th.n auf Phtalylchlorid (J. Troeger u. V. Hornung) 66, 345.

Thiopyronin, über Th. (J. Biehringer u. W. Topaloff) 65, 499; Darstellung des Th. aus p-Tetramethyldiamidodiphenylmethan 500, 502; Farbstoffbase des Th.s 504. Leukobase des Th.s 505; Ueberführung der Base in 3,6-Tetramethyldiamidothioxanthon 506.

Thiosulfonsäure, über Salze der in p-Stellung monohalogensubstituirten Aryl-Th. (J. Troeger u. F. Hurdelbrink) 65, 82.

Thorerde, eine neue Fällungs- u. Trennungsmethode für Th. (A. Kolb) 66, 59.

Titerstellung, die titrimetrische Bestimmung von Hydrazin u. die Verwendung von Hydrazinsulfat zur T. der Jodlösung (R. Stollé) 66, 332.

Tolidin $C_{14}H_{16}N_2$.

Toluidin C_7H_9N.

Toluidoessigsäure $C_9H_{11}O_2N$.

Toluol C_7H_8.

Triäthylbenzol $C_{12}H_{18}$.

Tricarballylsäure $C_6H_8O_6$.

Trimethylentetracarbonsäuemethylester $C_{11}H_{14}O_8$.

Urethan $C_3H_7O_2N$.

Urethane, Arylglycinyl-U. s. Hydantoïne.

Valenzen, über die sogenannte Theorie der Partial-V. (E. Erlenmeyer jun.) 65, 346.

Zimmtöl, über Ceylon-Z. (H. Walbaum u. O. Hüthig) 66, 47.
Zimmtsäure $C_9H_8O_2$.

Zink, Beitrag zur Urgeschichte des Z.s (P. Diergart) 66, 339.
Zinkchlorid s. Synthesen.
Zinkmethyl, Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Natrium-Z. (C. V. Jörgensen) 66, 39.

Formelregister.

C_1-Gruppe.

CH_2N_2 Cyanamid, Phenyl-C. (G. Heller u. W. Bauer) 65, 370; o-Tolyl-C. 371; p-Tolyl-C. 372; m-Tolyl-C. 377; m-Xylyl-C. 378; p-Aethoxyphenyl-C. 380; α-Naphtyl-C. 380; β-Naphtyl-C. 381.

CH_5N_3 Guanidin, Darstellung von Diaryl-G.en (G. Heller und W. Bauer) 65, 384.

— 1 III —

CH_3NS_2 Dithiocarbaminsäure, über die Entschwefelung von Salzen der Aryl-D. (G. Heller u. W. Bauer) 65, 365; Versuche mit Anilin 369; mit o-Toluidin 370; mit p-Toluidin 371; mit m-Toluidin 377; mit m-Xylidin 378; mit p-Phenetidin 378; mit α-Naphtylamin 380; mit β-Naphtylamin 381; mit Phenylhydrazin 382.

CH_4ON_2 Harnstoff, Phenylthienyl-H. aus Thiophensäureazid (H. Thyssen) 65, 16; Dithienyl-H. 17; Difuran-H. (R. Leimbach) 65, 37; über Phenyl-p-, Phenyl-o-tolyl- u. Phenyl-m-tolyl-H. (H. Mehner) 65, 440.

CH_4N_2S Thiobarnstoff, Mono- und Diphenyl-Th. (G. Heller und W. Bauer) 65, 369; o-Tolyl-Th. 370; p-Tolyl-Th. 371; m-Tolyl-Th. 377; m-Xylyl-Th. 378; p-Aethoxyphenyl-Th. 399; α-Naphtyl-Th. 380; β-Naphtyl-Th. 381.

C_2-Gruppe.

$C_2H_4N_2$ Aminoacetonitril, über A. (A. Klages) 65, 188; Ueberführung in Phenylhydantoïnsäurenitril 190; Benzoyl-A. 190; Cinnamyl-A. 191; Methylen-A. 192; Diäthyl-A. 193; Jodmethylat u. Jodäthylat des Diäthyl-A. 194.

— 2 III —

C_3H_3ON Glycolsäurenitril (A. Klages) 65, 189.

$C_2H_3O_2Cl_3$ Chloralhydrat, zur Kenntniss der Reaction zwischen Ch. u. Alkali (W. Böttger u. A. Kötz) 65, 481.

C_2H_3SCl Thiacetylchlorid, Versuche über die Darstellung von Th. (C. V. Jörgensen) 66, 43.

C_2H_3NS Thiacetamid, Verhalten des Th.s gegenüber Natriumalkoholaten (C. V. Jörgensen) **66**, 33; Darstellung des Chlorhydrats von Th. 44; Spaltung des letzteren beim Erhitzen 45; Einwirkung von Acetylchlorid auf Th. 46.

C_3-Gruppe.

$C_3H_4N_2$ Pyrazol, Synthese von P.n aus 1,3-Diketonen u. Diazoessigester (A. Klages) **65**, 387.

C_3H_5N Propionitril, Behandlung von P. mit Natriumsulfhydrat (C. V. Jörgensen) **66**, 32.

$C_3H_6N_2$ Aminopropionsäurenitril, α-Diäthyl-A. (A. Klages) **65**, 196.

$C_3H_6N_6$ Melamin, Triacetyl-tri-p-tolyliso-M. (G. Heller u. W. Bauer) **65**, 375.

— 3 III —

$C_3H_7O_2N$ Urethan, Thienyl-A. aus Thiophensäureazid (H. Thyssen) **65**, 16; Versuche, dieses U. in α-Thiophenamin überzuführen 18; α-Furanäthyl-U. aus dem Azid der α-Brenzschleimsäure (R. Leimbach) **65**, 35.

C_4-Gruppe.

$C_4H_6O_2N_2$ Diazoessigsäureäthylester, Synthese von Pyrazolen aus 1,3-Diketonen u. D. (A. Klages) **65**, 387.

$C_4H_7O_2Br$ Bromessigester, Einwirkung von B. auf Isaconitsäureester (M. Guthzeit u. M. Engelmann) **66**, 106; Einwirk. von B. auf Monocarboxylglutarsäureester 108; Einw. von B. auf Natriumdicarboxylglutaconsäureester 111; Einw. von B. auf $\omega_1\alpha_2\omega_2'$-Butanpentacarbonsäureester 112; Einw. von B. auf Dicarboxylglutarsäureester 115.

$C_4H_7O_2J$ Jodpropionsäureester, Einw. von β-J. auf Dicarboxylglutarsäureester (M. Guthzeit u. M. Engelmann) **66**, 124.

C_5-Gruppe.

$C_5H_4O_2$ Furfurol, Vorkommen des Furfurols im Ceylon-Zimmtöl (H. Walbaum u. O. Hüthig) **66**, 53.

$C_5H_4O_3$ Brenzschleimsäure, das Hydrazid der B. (R. Leimbach) **65**, 20, 23; Natriumverbindung des Hydrazids 27; Monoacetylverb. 28; Monobenzoylverb. 29; Acetonverb. 29; Benzalverb. 30; Acetessigesterverb. 30; sec. sym. Hydrazin der Br. 31; Azid der Br. 32; Umwandlung des Azids in das Hydrazid 34; Darstellung des Anilids aus dem Azid 35; Ueberführung des Azids in α-Furanäthylurethan u. Difuranharnstoff 35, 37.

— 5 III —

$C_5H_4O_2S$ α-Thiophencarbonsäure, das Hydrazid der α-Th. (H. Thyssen) **65**, 1; Aethylester der α-Th. 5; Hydrazid der α-Th. 7; Benzalverbindung des Hydrazids 9; o-Oxybenzalverb. 10; Acetessigesterverb. 10; Acetonverb. 11; Acetylverb. 11; Benzoylverb. 12; Natriumverb. 12; symmetrisches secundäres Dithiophensäurehydrazin 13; α-Thiophensäureazid 14; α-Thiophensäureanilid 15; Ueberführung des Azids in Phenylthienylharnstoff, Thienylurethan u. Dithienylharnstoff 16, 17.

$C_5H_9O_3N_3$ Aethantricarbonsäuretriamid (M. Guthzeit und C. Jahn) **66**, 12.

C_6-Gruppe.

C_6H_5J Jodbenzol, über den Einfluss von Alkylgruppen auf die Reactionsfähigkeit halogenirter Benzole (A. Klages und W. Storp) **65**, 569; p-Tertiärbutyl-J. 569; p-Isobutyl-J. 570; p-Cetyl-J. 571; 1-Methyl-5-tertiärbutyl-2-J. 575; 1-Methyl-3-tertiärbutyl-2-J. 575; s-Dimethyläthyl-J. 576; s-Triäthyl-J. 577.

$C_6H_6O_6$ Tricarballylsäure, Bildung von T. (M. Guthzeit u. M. Engelmann) **66**, 118.

$C_6H_{10}O_3$ Acetessigäther, über die Einwirkung von Diazobenzol auf A. (E. Bamberger u. C. W. Wheelwright) **65**, 123, 125; Beiträge zur Kenntniss des A.s u. seiner Abkömmlinge (E. von Meyer). Zur Entstehung des A.s (A. Friessner) **65**, 528; Einwirkung von p-Toluolsulfonchlorid auf Natrium-A. (Th. von Findeisen) 529; über einen neuen Diacetylbernsteinsäureester (A. Friessner) 532.

— 6 III —

$C_6H_6ON_2$ Diazobenzol, über die Einwirk. von D. auf Acetessigäther (E. Bamberger u. E. W. Wheelwright) **65**, 123, 125; auf Benzolazoacetessigäther 137; auf Benzoylaceton (E. Bamberger u. H. Witter) **65**, 140; auf Phenylazobenzoylaceton 142; auf Benzoylessigsäure 142.

— 6 IV —

$C_6H_5O_5NS$ Nitrobenzolsulfonsäure, zur Kenntniss der p- u. o-N. (Th. Wohlfahrt) **66**, 551; Darstellung der p-N. 553; Reduction des Kaliumsalzes der p-N. zu p-azobenzoldisulfonsaurem Kalium u. p-hydrazobenzoldisulfonsaurem Kalium 554; Reduction des Kaliumsalzes der o-N. 556.

C_7-Gruppe.

C_7H_8 Toluol, Benzoldiazoamino-m-T. (H. Mehner) **65**, 404, 411; Benzoldiazoamino-o-T. 421, 423; p-Diazoamino-T. 424; m,p-Diazoamino-T. 425, 427; o-Kresol-o-Disazo-T. 430; o-p-Diazoamino-T. 432, 437; o-Kresol-disazo-p-T. 438; m-Diazoamino-T. 444; m,o-Diazoamino-T. 446; p-Nitrobenzoldiazoamino-p-T. 450; o-Nitrobenzoldiazoamino-p-T. 455; p-Nitrobenzoldiazoamino-m-T. 459; m-Nitrobenzoldiazoamino-m-T. 460; o-Nitrobenzoldiazoamino-m-T. 461; p-Nitrobenzoldiazoamino-o-T. 463; m-Nitrobenzoldiazoamino-o-T. 466; o-Nitrobenzoldiazoamino-o-T. 467.

— 7 II —

$C_7H_5N_3$ α-Phentriazin, Darstell. (E. Bamberger u. E. W. Wheelwright) **65**, 136.

C_7H_6O Benzaldehyd, Vorkommen des B.s im Ceylon-Zimmtöl (H. Walbaum u. O. Hüthig) **66**, 51.

$C_7H_6O_3$ Salicylsäure, über Iso-S. (Brunner) **65**, 304.

C_7H_8O Kresol, o-Toluol-azo-o-K. (H. Mehner) **65**, 431; p-Toluol-azo-o-K. 436; p-Toluol-azo-p-K. 439; p-Nitrobenzol-azo-p-K. 453; p-Nitrobenzol-azo-o-K. 465.

$C_7H_8O_6$ $\omega_1\alpha_1\Delta\omega_1'$-Butentricarbonsäure, über B. (M. Guthzeit u. M. Engelmann) **66**, 107, 110, 112.

C_7H_9N Toluidin, über die Kuppelung der T.e mit Diazoverbindungen (H. Mehner) **65**, 401; Benzol-azo-m-T. 407; Benzol-azo-o-T. 407; Benzol-azo-o.T. 421; p-Toluol-azo-o-T. 434, 437; m-Toluol-azo-m-T. 442; m-Toluol-azo-o-T. 445; o-Toluol-azo-m-T. 447; p-Nitrobenzol-azo-m-T. 457; m-Nitrobenzol-azo-m-T. 459; o-Nitrobenzol-azo-m-T. 462; p-Nitrobenzol-azo-o-T. 464; m-Nitrobenzol-azo-o-T. 467; o-Nitrobenzol-azo-o-T. 468.

$C_7H_{10}O_6$ Butantricarbonsäure, über $\omega_1\alpha\omega_1'$-B. (M. Guthzeit u. M. Engelmann) **66**, 109.

$C_7H_{12}O_4$ Malonsäureäthylester, Beitrag zur Kenntniss der Einwirkung halogensubstituirter Fettsäureester auf die Natriumverbindungen einiger gesättigter und ungesättigter Derivate des M.s (M. Guthzeit u. M. Engelmann) **66**, 104; Einw. von Monchlor-M. auf Natriumdicarboxylglutaconsäureester 110; auf Dicarboxylglutarsäureester 122.

$C_7N_{14}O$ Methylamylketon, Vorkommen des M.s im Ceylon-Zimmtöl (H. Walbaum u. O. Hüthig) **66**, 48.

— 7 III —

C_7H_5OCl p-Chlorbenzaldehyd, zur Kenntniss des p-C.s (R. von Walther u. W. Raetze) **65**, 258; Darstellung 259; Versuche zur Benzoïnbildung des p-C.s 260; Einw. von Ammoniak auf p-C. 261; Condensation des p-C.s mit aromatischen Aminen 263; mit Ketonen 279; mit Benzylcyanid 281; mit Ammoniak u. Acetessigester 287.

$C_7H_7O_2N$ Anthranilsäure, über die Einwirkung von Formaldehyd auf den Methylester der A. (H. Mehner) **65**, 533.

$C_7N_8O_2N_2$ Nitrotoluidin, Methylirung des o-Nitro-o-toluidins (A. von Tatschaloff) **65**, 239; des sym. N. (A. Haibach) **65**, 242; des o-Nitro-p-toluidins 246; des p-Nitro-o-toluidins 249.

C_8-Gruppe.

C_8H_8 Styrol, über die Addition von Alkohol an Nitroderivate des St.s (B. Flürscheim) **66**, 16.

— 8 II —

C_8H_7N Benzylcyanid, Phenylendiamido-di-p-chlor-B. (R. von Walther u. W. Raetze) **65**, 278; Condensation des p-Chlorbenzaldehyds mit B. 281.

C_8H_8O Acetophenon, über m-dinitro-A. und seine Derivate (L. Berend u. F. Heymann) **65**, 290.

$C_8H_8O_3$ Mandelsäure, Benzidinderivat des Nitrils der p-Chlor-M (R. von Walther u. W. Raetze) **65**, 278.

— 8 III —

$C_8H_4O_2Cl_2$ Phtalylchlorid, über die Einwirkung von arylsulfinsauren u. arylthiosulfonsauren Salzen sowie Thiophenolaten auf Ph. (J. Troeger u. V. Hornung) **66**, 345.

C_8H_5ON Benzoylcyanid, p-Nitro-, o-Chlor- u. p-Chlor-B. (R. Zimmermann) **66**, 382.

$C_8H_6ON_2$ Benzocyanaldoxim, B. u. Abkömmlinge (M. R. Zimmermann) **66**, 353; Umlagerung des B.s nach Beckmann 360; Addition von Chinolin u. B. 362; Derivate des B.s 363; p-Nitro-B. 369; Additionsprodukt von Chinolin u. p-

Nitro-B. 371; einige Derivate des p-Nitro-B.s 372; p-Chlor-B. 373; Additionsprodukt von Chinolin u. p-Chlor-B. 374; Derivate des p-Chlor-B.s 374; o-Chlor-B. 376; Additionsprodukt von Chinolin u. o-Chlor-B. 378; Derivate des o-Chlor-B.s 379; über die Wechselwirkung von Untersalpetersäure u. B. 380.

$C_8H_7O_3N$ Isatinsäure, über Condensationen der I. zu Cinchoninsäure u. ihren Derivaten (W. Pfitzinger) 66, 263.

$C_8H_9O_2N$ Anilidoessigsäure, p-Chlorphenyl-A. (R. von Walther u. W. Raetze) 65, 271; Nitril der p-Chlorphenyl-m-chlor-A. 268; Nitril der p-Chlorphenyl-A. 269; Amid der p-Chlorphenyl-A. 270; o-Carbonsäure des Nitrils der Phenyl-A. 276; o-Carbonsäure des Amids der Phenyl-A. 277; o-Carbonsäure der Phenyl-A. 277.

Nitroäthylbenzol, über N.e und daraus hergestellte Tetrazofarbstoffe (G. Schultz u. J. Flachsländer) 66, 153; Darstellung der N. 155; Trennung der isomeren N.e 161; Umwandlung von o-N. in Diamidodiäthyldiphenyl 163.

$C_8H_{13}O_4N$ Aminoäthylendicarbonsäureester (M. Guthzeit u. C. Jahn) 66, 12.

C_9-Gruppe.

C_9H_7N Chinolin, Einwirkung von Chlorschwefel auf p- u. o-Tolu-Ch. (A. Edinger u. J. B. Ekeley) 66, 215; Einwirkung von S_2Br_2, Brom u. Jod auf p-Tolu-Ch. 229; Additionsprodukte von Ch. mit Benzocyanaldoxim, p-Nitro- u. p- u. o-Chlorbenzocyanaldoxim (M. R. Zimmermann) 66, 362, 371, 374.

$C_9H_8O_2$ Zimmtsäure, Nitril der α-Phenyl-p-chlor-Z. (R. von Walther u. W. Raetze) 65, 281; Nitril der p-Nitrophenyl-p-chlor-Z. 282; Aethylester der α-Cyan-p-chlor-Z. 284; α-Chlor-p-chlor-Z. 285; Methylester der -p-chlorcyan-Z. 286.

C_9H_9N Lutidindicarbonsäure, Ester der γ-p-Chlorphenyldihydro-L. (R. von Walther u. W. Raetze) 65, 287; Ester der p-Chlorphenyl-L. 289; γ-p-Chlorphenyl-L. 289.

$C_9H_{10}O$ Hydrozimmtaldehyd, Vorkommen des H.s im Ceylon-Zimmtöl (H. Walbaum u. O. Hüthig) 66, 52.

$C_9H_{12}O_8$ Pentantetracarbonsäure, über $\omega_1\alpha_1\alpha_1'\omega_1'$-P. (M. Guthzeit u. M. Engelmann) 66, 114.

$C_9H_{18}O$ Allylmethyltertiärbutylcarbinol, über die Einwirkung von Schwefelsäure auf das aus A. zu gewinnende Glycerin (A. Petschnikoff) 65, 168.

Nonylaldehyd, Vorkommen des N.s im Ceylon-Zimmtöl (H. Walbaum u. O. Hüthig) 66, 51.

— 9 III —

$C_9H_{11}O_2N$ Toluidoessigsäure, p-Chlorphenyl-α-p-T. (R. von Walther u. W. Raetze) 65, 273; Nitril der p-Chlorphenyl-α-p-T. 272; Amid der p-Chlorphenyl-α-p-T. 273; Nitril der p-Chlorphenyl-α-m-T. 273; Amid der p-Chlorphenyl-α-m-T. 274; p-Chlorphenyl-α-m-T. 274; Nitril der p-Chlorphenyl-α-o-T. 275; Amid der p-Chlorphenyl-α-o-T. 275.

C_{10}-Gruppe.

$C_{10}H_{14}$ Cymol, Vorkommen des C.s im Ceylon-Zimmtöl (H. Walbaum u. O. Hüthig) 66, 50.

$C_{10}H_{16}$ Phellandren, Vorkommen des Ph.s im Ceylon-Zimmtöl (H. Walbaum u. O. Hüthig) **66**, 49.

— 10 II —

$C_{10}H_8O$ Naphtol, über einige Säurederivate des 2,3-Methoxy-N.s (R. Engelhardt) **65**, 536.

$C_{10}H_{12}O$ Cuminaldehyd, Vorkommen des C.s im Ceylon-Zimmtöl (H. Walbaum u. O. Hüthig) **66**, 55.

$C_{10}H_{12}O_2$ Eugenol, Vorkommen des E.s im Ceylon-Zimmtöl (H. Walbaum u. O. Hüthig) **66**, 56.

$C_{10}H_{13}J$ Jodcymol, 2-J. (A. Klages u. W. Storp) **65**, 572; 3-J. 573; Spaltung der J.e 574.

$C_{10}H_{14}O_8$ Aethantetracarbonsäuremethylester (M. Guthzeit u. M. Engelmann) **66**, 124.

$C_{10}H_{18}O$ Linalool, Vorkommen des L.s im Ceylon-Zimmtöl (H. Walbaum u. O. Hüthig) **66**, 53.

$C_{10}H_{22}O_5$ Fünfatomiger Alkohol aus Diallylpropylcarbinol (D. Marko) **65**, 48.

— 10 III —

$C_{10}H_7O_3N$ Cinchoninsänre, über Condensation der Isatinsäure zu C. u. ihren Derivaten (W. Pfitzinger) **66**, 263.

C_{11}-Gruppe.

$C_{11}H_{14}O_8$ Trimethylentetracarbonsäuremethylester (M. Guthzeit u. M. Engelmann) **66**, 123.

C_{12}-Gruppe.

$C_{12}H_{10}$ Diphenyl, über die elektrochemische Reduction von 2,2-Dinitro-D. zu Phenazon u. einige Derivate des Phenazons (Th. Wohlfahrt) **65**, 295; Umwandlung von o-Nitroäthylbenzol in Diamidodiäthyl-D. (G. Schultz u. J. Flachsländer) **66**, 163; Dibenzylidenverbindung 164; D.-Base unbekannter Constitution 168; Tetrazofarbstoffe aus Diamidodiäthyl-D. 171.

$C_{12}H_{18}$ Triäthylbenzol, über symm. u. asymm. T. (A. Klages) **65**, 394.

— 12 II —

$C_{12}H_8N_2$ Phenazin, Darst. von Ph. (E. Bamberger u. E. W. Wheelwright) **65**, 134.

Phenazon, über die elektrochemische Reduction von 2,2-Dinitrodiphenyl zu Phenazon u. einige Derivate des Phenazons (Th. Wohlfahrt) **65**, 295.

$C_{12}H_{12}N_2$ Benzidin, Dipikrat des B.s (G. Schultz u. J. Flachsländer) **66**, 166; über einige B.e (K. Elbs u. Th. Wohlfahrt) **66**, 558; Darstellung von B.-m-disulfonsäure 558; Darstellung von o-Tolidin-m-disulfonsäure 560; Darstellung von m-Diaminohydrazo-B. 561; Abkömmlinge des m-Diamino-B.s 562. Abkömmlinge der o-Tolidin-m-disulfosäure 565; Abkömmlinge der B.-m-disulfonsäure 572.

Hydrazobenzol, über die Einwirkung des H. u. seiner Substitutionsprodukte auf Aldehyde (B. Rassow u. K. Rülke) **65**, 97; Gewinnung des Di-p-nitro-H. 104; Versuche, das letztere mit Formaldehyd zu verketten 106; Versuche mit

2,4,6-Pikrylphenylhydrazin 106; mit Mono-p-methylazobenzol 107; Verkettungsprodukte aus p-Hydrazotoluol 108; aus o-Hydrazotoluol 117; aus m-Hydrazotoluol 120.

$C_{12}H_{18}O_6$ Diacetylbernsteinsäureester, über einen neuen D. (A. Friessner) 65, 532.

Isaconitsäureester, Einwirkung von Bromessigester auf I. (M. Guthzeit u. M. Engelmann) 66, 106.

$C_{12}H_{19}O_6$ Monocarboxylglutarsäureester, Einwirkung von Bromessigsäureester auf M. (M. Guthzeit u. M. Engelmann) 66, 108.

— 12 III —

$C_{12}H_{14}O_3N_2$ Benzolazoacetessigäther, Einwirkung von Diazobenzol auf B. (E. Bamberger u. E. W. Wheelwright) 65, 137.

— 12 IV —

$C_{12}H_8O_4N_2S_2$ Dinitrodiphenyldisulfid, Darstellung des p-D.s (Th. Wohlfahrt) 66, 551; Oxydation zu p-Nitrobenzolsulfonsäure 553; Darstellung des o-D.s 554.

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_{12}$ Diphenylmethan, Darstellung des s-o-p-Dinitro-D.s (K. Schorlemmer) 65, 305; s-o-p-Dioxy-D. (V. Wagner) 313; s-Di-o-dinitro-D. (K. Schnitzsphan) 315; Reinigung des technischen Diamido-D.s 316; Nitrirung des Di-p-diamido-D.s 317; Dinitro-di-p-diamido-D. 320; Entamidirung des letzteren 322; Di-o-dinitro-D. 324; Oxydation dess. 325; Reduction zu Di-o-diamido-D. 326; über Di-o-dinitro-D. (W. Bertram) 327; Reduction dess. 331.

— 13 II —

$C_{13}H_{10}O$ Benzophenon, Darstellung des o-Nitro B. (K. Schorlemmer) 65, 308; s-o-p-Diamido-B. (O. Benöhr) 310; über Di-o-dinitro-B. (W. Bertram) 327, 334; Reduction des Di-o-diamido-B.s 339; Methylirung des Di-o-diamido-B.s 340; Versuche zur Reduction des Tetramethyl-di-o-diamido-B.s 343; Einwirkung von Dimethylsulfat auf Tetramethyldiamido-B. (O. Zohlen) 66, 393.

$C_{13}H_{12}N_4$ Formazylwasserstoff (E. Bamberger u. E. W. Wheelwright) 65, 131, 136; Acetyl-F. 130; F.-Silbernitrat 132.

— 13 III —

$C_{13}H_{13}ON$ m-Oxyphenyl-p-tolylamin, zur Kenntniss des m-O.s (R. Gnehm u. L. Veillon) 65, 49; Acetyl-m-O. 50; Aethylirung des Acetyl-m-O.s 52; Acetylirung des m-Aeth-O.s 53; Sulfurirung des Acetyl-m-O.s 54; Sulfosäuren des m-O.s u. Salze derselben 56 u. ff.; Darstell. der Di-p-tolylrhodamindisulfosäure aus der Monosulfosäure des m-O.s 63; aus Di-p-tolylrhodamin 63; Nitrosamin des m-O.s 65; Umlagerung des letzteren 66; Darstellung eines substituirten Azophenins 67; p-Amido-m-O. 68; Condensation des Nitrosokörpers zu einem Azomethin 69; Farbstoffe aus dem Nitrosoderivat 70; Nitrosaminsulfosäure des m-O.s 72; Phenazinsulfosäure 74; Einwirkung von Formaldehyd auf m-O. 75; Einwirk. von Brom auf m-O. 80; Pentanitro-m-O. 81.

C_{14}-Gruppe.

$C_{14}H_{12}$ Stilben, Mono-p-chlor-St. (R. von Walther u. W. Raetze) **65**, 283.

— 14 II —

$C_{14}H_{16}N_2$ Hydrazotoluol, Verkettungsprodukte aus p-H. u. Aldehyden (B. Rassow u. K. Rülke) **65**, 108; Derivate des o-H.s 117; des m-H.s 120.

Tolidin, Dipikrat des T.s (G. Schultz u. J. Flachsländer) **66**, 166.

— 14 III —

$C_{14}H_9ON_3$ α-Phentriazylphenylketon (E. Bamberger u. H. Witter) **65**, 146; Phenylhydrazon des α-Ph.s 146.

$C_{14}H_{12}O_2N_4$ Formazylcarbonsäure (E. Bamberger u. E. W. Wheelwright) **65**, 127; Salze der F. 128 u. ff.; Ester der F. 125; Einwirkung von conc. Mineralsäuren auf den Ester der F. 133; Einwirk. von Diazobenzol auf F. 138.

$C_{14}H_{13}ON_3$ Benzoylamidrazon (E. Bamberger u. H. Witter) **65**, 147; Acetyl-B. 148.

C_{15}-Gruppe.

$C_{15}H_{24}$ Caryophyllen, Vorkommen des C.s im Ceylon-Zimmtöl (H. Walbaum u. O. Hüthig) **66**, 54.

— 15 II —

$C_{15}H_{22}O_8$ Dicarboxylglutaconsäureester($\omega_1\omega_2'$-Propentetracarbonsäureester) (M. Guthzeit u. C. Jahn) **66**, 1; Einwirkung von Chloressigester auf Natrium-D. 10; Einwirkung von Monochlormalonsäureester auf Natrium-D. (M. Guthzeit u. M. Engelmann) **66**, 110; Einwirk. von Bromessigsäureester auf Natrium-D. 111.

$C_{15}H_{24}O_8$ Dicarboxylglutarsäureester, über die Einwirkung von Aminbasen auf D. ($\omega_2\omega_2'$-Propantetracarbonsäureester) (M. Guthzeit u. C. Jahn) **66**, 1; Darstellung des D. 2; Einwirkung von wässriger Ammoniaklösung auf D. 3; Diimid 5; Imidsilber 5; Einwirkung von Anilin auf D. 6; über die Einwirkung von Chloressigester auf D. und daran anknüpfende Aufklärungsversuche dieser Reaction 7; Dinatrium-D. 7; Einw. von Bromessigsäureester auf D. (M. Guthzeit u. M. Engelmann) 115; Einw. von Monochlormalonsäureester auf D. 122; Einw. von β-Jodpropionsäureester auf D. 124; über einige bei der Darstellung von D. nach der Knoevenagel'schen Condensationsmethode sich bildende Nebenprodukte 126.

C_{16}-Gruppe.

$C_{16}H_{24}O_8$ $\omega_1\alpha_2\Delta\omega_1'$-Butentetracarbonsäureester (M. Guthzeit u. M. Engelmann) **66**, 106.

— 16 III —

$C_{16}H_{13}ON_3$ Phenylmethylbenzoyltriazol (E. Bamberger u. H. Witter) **65**, 149.

$C_{16}H_{16}N_2S$ Dehydrothio-m-xylidin (Ericabase), über einige Isomere des D.s (G. Schultz u. M. Tichomiroff) **65**, 150; Diazotirung des Iso-D.s 152; Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff 152; Nitrirung des Thiokörpers 153; Reduction der Mononitroverb. 154; Nitrirung der Isobase 158; Diazotirung 158; Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff 159; Reduction der Nitroverb. 159.

C_{18}-Gruppe.

$C_{18}H_{12}N_2S_2$ Thiochinanthren (A. Edinger u. J. B. Ekeley) **66**, 220.

C_{19}-Gruppe.

$C_{19}H_{28}O_{10}$ Butenpentacarbonsäureester, Darstellung des B.s (M. Guthzeit u. C. Jahn) **66**, 10; Einwirk. von Ammoniak auf $\omega_1\alpha_2\Delta\omega_2'$-B. 11; Reduction des B. 14.

$C_{19}H_{28}O_{12}$ Heptanhexacarbonsäureester (M. Guthzeit u. M. Engelmann) **66**, 124.

$C_{19}H_{30}O_{10}$ Butanpentacarbonsäureester, Einwirkung von Bromessigsäureester auf $\omega_1\alpha_2\omega_2'$-B. (M. Guthzeit u. M. Engelmann) **66**, 112.

C_{20}-Gruppe.

$C_{20}H_{16}ON_4$ Formazylphenylketon, über F. (E. Bamberger u. H. Witter) **65**, 139; Darstellung 140 u. ff.; Salze 143; Acetyl-F. 144; Einwirkung von Mineralsäuren auf F. 145; Einwirkung von Schwefelammonium auf F. 147.

C_{23}-Gruppe.

$C_{23}H_{36}O_{12}$ Pentanhexacarbonsäureester (M. Guthzeit u. M. Engelmann) **66**, 112; 117.

C_{25}-Gruppe.

$C_{25}H_{43}J$ Jodcetylmesitylen (A. Klages u. W. Storp) **65**, 578.

C_{31}-Gruppe.

$C_{31}H_{26}ON_4$ Hydroxyphenylazotoluidin, Darstellung aus Nitroso-m-oxyphenyl-p-tolylamin (R. Gnehm u. L. Veillon) **65**, 67.

Geschlossen am 18. December 1902.

GENERAL LIBRARY,
UNIV. OF MICH.
JAN 21 1903

1902. No. 23 u. 24.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 66.

ELFTES UND ZWÖLFTES HEFT.

LEIPZIG, 1902.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

☞ *Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 2 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 24 M.*